

UNTERSUCHUNGEN DER FEINSTRUKTUR VON ABSORPTIONSKURVEN DES ARSENS IN ARSENVERBINDUNGEN

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

des

Fachbereichs Chemie

der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Dipl.-Physiker Christian Lepschy

aus Gelsenkirchen

1973

UNTERSUCHUNGEN DER FEINSTRUKTUR VON ABSORPTIONSKURVEN DES ARSENS IN ARSENVERBINDUNGEN

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

des

Fachbereichs Chemie

der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Dipl.-Physiker Christian Lepschy

aus Gelsenkirchen

Tag der mündlichen Prüfung:

6. 6. 1973



1. Bericht: Prof. Dr. K. Plieth
2. Bericht: Prof. Dr. G. Ruban

Inhaltsverzeichnis

	Seite
I. Einleitung	3
II. Allgemeine Betrachtung und Aufgabenstellung ..	5
III. Zur Theorie der Feinstruktur	9
1. Absorption der Röntgenstrahlen	9
2. Die K-Absorptionskante	16
3. Feinstruktur der Röntgenabsorptionskurve ..	21
IV. Durchführung der Experimente	32
1. Versuchsanordnung	32
2. Messung der Röntgenabsorptionskurven	37
V. Auswertung der Ergebnisse	44
VI. Zusammenfassung	67
VII. Literaturverzeichnis	68



Digitized by the Internet Archive
in 2026

I. Einleitung

Schaltet man in den Strahlengang zwischen Röntgenröhre und photographischen Film eine dünne Schicht einer festen, flüssigen oder gasförmigen Substanz und untersucht man das Spektrum des hindurchgegangenen Röntgenlichtes, so entsteht an einer für jedes Element kennzeichnenden Stelle im Spektrum ein Schwärzungssprung. Einen solchen einstufigen Absorptionssprung bezeichnet man als die Absorptionskante der K-Serie. Diese Sprünge entstehen dadurch, daß die Röntgenstrahlen, die kurzwelliger sind als die Lage der Absorptionskante, besonders stark von dem Element der Substanz absorbiert werden.

Als erster hat ROSELEY festgestellt, daß das Röntgenspektrum in erster Näherung eine reine Atomeigenschaft ist. Er machte diese Feststellung in Hinblick auf Emissionsspektren. Diese Vorstellung entwickelte daraufhin ROSELEY qualitativ weiter. Die Lage der Absorptionskanten ist in erster Näherung unabhängig von der Art der chemischen Bindung der Atome. Der Vorgang der Absorption spielt sich im Innern des Atoms ab, wird aber durch die von den Nachbaratomen ausgehenden Kräften beeinflusst. Das Röntgenspektrum gibt also in erster Näherung Auskunft über die in einer Substanz enthaltenen Atomarten und nicht über die Molekülarten.

Auf der kurzwelligen Seite der Absorptionskante verläuft der Absorptionskoeffizient nicht immer monoton. Häufig zeigt sein Verlauf Maxima und Minima. Drückt man

die wellenlängenabstände in e.Volt aus, so kann sich diese Feinstruktur im Verlauf des Absorptionskoeffizienten oft bis zu einer Entfernung von einigen Hundert e.Volt erstrecken. Aus der Feinstruktur der Absorptionskanten können die Zustände der Bindungselektronen im Kristallgitter erschlossen werden. Die Bindungseinflüsse müssen sich bei solchen Kanten besonders bemerkbar machen, an deren Änderung der Lage der Kanten die Valenzelektronen beteiligt sind. Diesen Teil der Feinstruktur, der sich im Bereich 2 bis 4 e.Volt unterhalb der K-Absorptionskanten befindet, bezeichnet man als die KOSSEL-Struktur. Der KOSSEL-Struktur schließt sich eine ausgedehnte Feinstruktur an, die man als die KRONIG-Struktur bezeichnet. Sie erstreckt sich von 4 bis ca. 500 e.Volt, wobei man in diesem großen Bereich sehr oft noch zwei Teile unterscheidet: die sog. intermediäre Feinstruktur, die sich der KOSSEL-Struktur anschließt und bis etwa 100 e.Volt erstreckt, und die eigentliche KRONIG-Struktur, die eine Ausdehnung bis zu 500 e.Volt hat.

II. Allgemeine Betrachtung und Aufgabenstellung

Das Auftreten einer ausgedehnten Feinstruktur auf der kurzwelligen Seite der K-Absorptionskante war Gegenstand zahlreicher experimenteller Untersuchungen gewesen. Besonders in den Jahren 1920 bis 1932 erschienen viele Veröffentlichungen, die sich mit dem Problem der Feinstruktur experimentell auseinandersetzten. Die Vorstellungen über diese Feinstruktur sollen hier nur kurz zusammengefaßt werden.

Experimentelle Untersuchungen an einatomigen Gasen und Dämpfen führten D. COSTER und J.H. van der TUUK [1] durch. Nur in unmittelbarer Nähe der K-Absorptionskante zeigte sich eine Feinstruktur im Absorptionsspektrum. Außerhalb dieses Bereiches, der sich nur über 3 e.Volt erstreckt, nimmt der Absorptionskoeffizient auf der kurzwelligen Seite einer Hauptkante für die einatomigen Gase monoton ab und das Spektrum wird flach. L.G. PARRATT [2] untersuchte gasförmiges Argon und kam zu den gleichen Ergebnissen. Die Unregelmäßigkeiten des Absorptionskoeffizienten wurden auf Grund der KOSSEL'schen Vorstellung [3] gedeutet, wonach das aus der inneren Bahn entfernte Elektron nicht das Atom mit endlicher Geschwindigkeit verläßt, sondern auf eine der unbesetzten optischen Bahnen des Atoms gebracht wird.

Bei den festen Stoffen tritt meistens eine ausgedehnte Feinstruktur in den Röntgenabsorptionskurven auf. Nach R. de L. KRONIG [4], [5], [6] wird diese Feinstruktur ver-

ursacht durch die Bewegung des Elektrons im periodischen Potentialfeld, wie es beispielsweise in einem Kristallgitter vorliegt. Am Ende des Ionisationsprozesses, der die Absorption des Röntgenquants begleitet, bewegt sich das herausgeworfene Elektron durch dieses periodische Kraftfeld des Kristallgitters. Das Elektron wird behandelt wie eine ebene Welle. Bestimmte Kombinationen von Wellenlängen und Bewegungsrichtungen ergeben für den Absorptionskoeffizienten einen endlichen Wert, andere den Wert Null. Da sich die Elektronen nach dem Absorptionsprozeß in allen möglichen Richtungen durch den Kristall bewegen, bleiben im Absorptionskoeffizienten schließlich nur Schwankungen übrig. Auf diese Art gelang es, die bei Kristallen beobachteten Erscheinungen in befriedigender Weise zu deuten.

Die ausgedehnte Feinstruktur wurde an Kristallen und besonders an Metallen im festen Zustand untersucht. Die Ergebnisse dieser Arbeiten stimmten mit der aufgestellten Theorie überein. So untersuchte J.D. HANAWALT [7] den Einfluß der Temperatur auf die Feinstruktur im Absorptionsspektrum des Eisens und stellte fest, daß mit wachsender Temperatur die Abstände aufeinanderfolgender Minima kleiner werden, während diese gleichzeitig an Schärfe verlieren. D. COSTER und J. VELDKAMP [8] konnten zum ersten Mal auch bei einer L-Kante die Feinstruktur nachweisen. An Hand ihrer Messungen an Kupfer, Platin, Gold und Eisen gelang es ihnen zu zeigen, daß der Typ

der Feinstruktur eng mit dem Kristallsystem verknüpft ist: Substanzen der selben Kristallklasse - Cu, Pt und Au, alle kubisch flächenzentriert - ergaben den gleichen Typ der Feinstruktur. Für Eisen, das kubisch innenzentriert ist, erhielten sie einen andersartigen Typ der Feinstruktur. Zu ähnlichen Ergebnissen ist auch Robert A. van NORDSTRAND [9], [10] gekommen. Van Nordstrand untersuchte bei seinen Messungen eine große Variation von Legierungen und Komplexsalzen aus Chrom, Mangan und Kobalt. Die aufgenommenen Spektren wurden dann in 13 Abbildungen gruppiert und miteinander verglichen. Die Abbildung 1 zeigt für Manganverbindungen eine solche Gegenüberstellung der erhaltenen Feinstrukturen.

Diese Arbeit hat zum Thema die Vermessung der KRONIG-Feinstruktur von Arsen und fünf weiteren Arsenverbindungen auf einer ge-

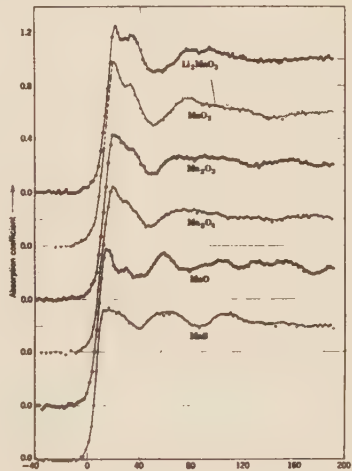


Abb. 1

eigneten Apparatur. Ziel dieser Arbeit ist es, an Hand der erhaltenen Feinstrukturen in den Absorptionskurven dieser Stoffgruppe Unterschiede im Kristallaufbau aufzuzeigen.

Im theoretischen Teil der Arbeit werden die Grundbegriffe dieses Gebietes erläutert. Dann erfolgt die Beschreibung der experimentellen Durchführung der Reihen.

III. Zur Theorie der Feinstruktur

1. Absorption der Röntgenstrahlen

Geht ein Röntgenstrahlenbündel durch eine Schicht eines Stoffes, so treten zwei Prozesse in der Materie auf:

1) Der Streuprozeß

2) Der photoelektrische Prozeß

Der Streuprozeß kann mit Energieverlust verbunden sein (Compton-Streuung) oder auch ohne Energieverlust vor sich gehen (Anwendung in der Röntgenographie).

Es kann heute als sichergestellt gelten, daß die wahre Absorption, d.h. diejenige Schwächung, die ein Röntgenstrahl beim Durchgang durch Materie außer durch Zerstreuung erleidet, auf den photoelektrischen Prozeß zurückzuführen ist. Unmittelbare Anschaulichkeit für diese Auffassung bietet ein Experiment in der WILSON'schen Nebelkammer: die Bahnen der längs eines Röntgenstrahles emittierten Photoelektronen werden photographiert. Die Absorption im Gas der Nebelkammer tritt dann als ein diskontinuierlicher Prozeß in Erscheinung: sie besteht darin, daß Elektronen mit bestimmter Energie, die von der Wellenlänge der Röntgenstrahlung abhängt, aus den Atomen herausgerissen werden. Die Energie des Photoelektrons hängt nur von der Energie des absorbierten Photons ab. Da diese gleich $h \cdot \nu$ ist, folgt, daß die Energie des Photoelektrons linear von der Frequenz abhängen muß. Die Energie-

bilanz bei der Absorption eines Photons wird im allgemeinen Fall durch die EINSTEIN'sche Gleichung beschrieben:

$$h\nu = P_1 + P_2 + eV \quad (1)$$

Dabei ist P_1 die Ionisierungsenergie des Atoms, P_2 die Austrittsarbeit des Elektrons und eV die kinetische Energie des ausgelösten Photoelektrons. Hält man die Versuchsbedingungen konstant und ist die Zahl der emittierten Elektronen klein, so schwankt die Zahl der photoelektrischen Prozesse um einen Mittelwert. Ist diese Zahl aber genügend groß geworden, dann tritt in der Kammer bei jedem Versuch der gleiche Bruchteil der einfallenden Röntgenstrahlungsenergie als Elektronenenergie in Erscheinung. Dies ist der Bruchteil, um den das primäre Strahlenbündel beim Durchgang durch das Gas in der Kammer durch „wahre Absorption“ geschwächt wird.

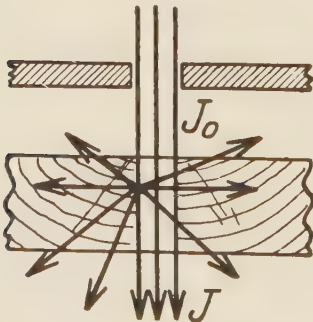


Abb.2: Absorption der
Röntgenstrahlung

Läßt man ein enges, paralleles Röntgenstrahlenbündel monochromatisch, d.h. es besteht aus Strahlen einer einzigen Wellenlänge, durch eine dünne Schichtdicke dx eines bestimmten Stoffes durchgehen, so erfährt es infolge der Wechselwirkung mit den Atomen dieses Stoffes eine Schwächung (Abb.2).

Die Intensität I eines einfallenden Röntgenstrahlenbündels wird beim Durchgang um den Betrag dI geschwächt. Die Intensitätsveränderung dI kann dann durch die Beziehung

$$dI = -I\mu dx \quad (2)$$

ausgedrückt werden.

Wir erhalten durch Integration der Gleichung (2)

$$I = I_0 \cdot e^{-\mu x} \quad (3)$$

wobei I_0 die Anfangsintensität des Röntgenstrahls bedeutet und I die Intensität ist, die man hinter einem Absorber der Dicke x vorfindet, das Schwächungsgesetz für Röntgenstrahlen durch eine Schicht der endlichen Dicke x (in cm). Die Maßeinheit des linearen Schwächungskoeffizienten μ ist $[\text{cm}^{-1}]$, da der Exponent μx eine dimensionslose Größe sein muß.

Der lineare Schwächungskoeffizient μ ist abhängig:

- 1) von der Dichte des absorbierenden Stoffes,
- 2) von der Wellenlänge der Röntgenstrahlung.

Den linearen Schwächungskoeffizienten μ kann man aufspalten in zwei Teile: den wahren linearen Absorp-

tionskoeffizienten τ und den Streukoeffizienten σ .

$$\mu = \tau + \sigma \quad (4)$$

Der Streukoeffizient σ wird hervorgerufen durch Prozesse der kohärenten und inkohärenten Streuung an den Atomen des Stoffes, der lineare Absorptionskoeffizient τ durch die wahre Absorption.

Somit kann die Gleichung (3) dann so geschrieben werden:

$$I = I_0 \cdot e^{-\tau x} \cdot e^{-\sigma x} \quad (5)$$

Aus den Gleichungen (3) und (5) ersieht man, daß durch das Auftreten der e-Funktion die Schwächung der Strahlungsintensität viel stärker zunimmt als die Schichtdicke. Die Angabe der Halbwertschicht vermittelt eine anschauliche Vorstellung vom Durchdringungsvermögen der Röntgenstrahlen. Die Halbwertschicht ist diejenige Schichtdicke, welche die Röntgenstrahlenintensität durch Streuung und Absorption auf den halben Wert der ursprünglich auffallenden Röntgenstrahlenintensität herabsetzt.

Für die Halbwertschicht h ergibt sich aus der Gleichung (3):

$$\frac{1}{2} = e^{-\mu h} \quad (6)$$

Daraus erhalten wir die Beziehung zwischen dem Schwächungskoeffizienten μ und der Halbwertschicht h :

$$h = \frac{\ln 2}{\mu} = \frac{0,69}{\mu} \quad (7)$$

Die älteren Absorptionsmessungen [11] haben gezeigt, daß der lineare Schwächungskoeffizient μ irgendeines Stoffes bei verschiedenen Dichten proportional ist der Dichte ρ . Dividieren wir den linearen Schwächungs-, Streu- und Absorptionskoeffizient durch die Dichte ρ des betreffenden Stoffes, so nimmt die Abhängigkeit der Abnahme der Strahlungsintensität von der physikalischen Natur des Stoffes eine besonders einfache Form an. Die auf die Masseneinheit bezogenen Koeffizienten heißen dann:

$\frac{\mu}{\rho}$ Massenschwächungskoeffizient

$\frac{\tau}{\rho}$ Massenabsorptionskoeffizient

$\frac{\sigma}{\rho}$ Massenstreu-koeffizient

Das bedeutet aber, daß z.B. der Massenschwächungskoeffizient $\frac{\mu}{\rho}$ eine für den betreffenden Stoff charakteristische Konstante ist. Der Massenabsorptionskoeffizient $\frac{\tau}{\rho}$ charakterisiert die Schwächung, die ein Röntgenstrahlenbündel vom Querschnitt 1 beim Durchgang durch die Masse 1 des betreffenden Stoffes erleidet. Der Massenabsorptionskoeffizient $\frac{\tau}{\rho}$ hat die Maßeinheit $[\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}]$. In großer Annäherung erweist sich die Größe des Massenabsorptionskoeffizienten als unabhängig von dem physikalischen Zustand des betreffenden Stoffes. Darüber hinaus hat sich gezeigt, daß der Massenabsorptionskoeffizient von chemischen Verbindungen sich in erster Näherung einfach additiv zusammensetzt aus den Massenabsorptionskoeffizienten der einzelnen Elemente, aus denen die Verbindung aufgebaut

ist.

Der atomare Absorptionskoeffizient wird aus dem Massenabsorptionskoeffizienten durch Multiplikation mit der Masse des betreffenden Atoms erhalten:

$$\mu_A = \frac{\mu}{g} \cdot \frac{A}{L} \quad (8)$$

wobei: A das relative Atomgewicht

L die LOSCHMIDT'sche Zahl pro Mol bedeutet. Die Maßeinheit des atomaren Absorptionskoeffizienten μ_A ist $[cm^2]$. Der atomare Absorptionskoeffizient charakterisiert demnach die Schwächung der einfallenden Strahlungsintensität in einer ein Atom je Quadratzentimeter enthaltenen Schicht. Aus diesem Grund kann man den atomaren Absorptionskoeffizienten als den Wirkungsquerschnitt des Atoms in bezug auf Absorption deuten.

Für den Massenabsorptionskoeffizienten gilt ferner folgende empirische Näherungsgleichung:

$$\frac{\mu}{g} = K \cdot \lambda^3 \cdot Z^4 \quad (9)$$

wobei: K eine universelle Konstante

λ die Wellenlänge der Röntgenstrahlen

Z die Atomzahl des betreffenden absorbierenden Elements

bedeutet. Der Massenstreuoeffizient $\frac{\mu}{g}$ ändert sich nur sehr wenig mit der Atomzahl Z und der Wellenlänge λ und ist mit Ausnahme der leichtatomigen Elemente wesentlich kleiner als der Massenabsorptionskoeffizient. Der Massenstreuoeffizient beträgt für den uns interessieren-

den Wellenlängenbereich von 0,1 Å bis 2,0 Å etwa 0,2 und ist praktisch konstant. Solange $\frac{\tau}{s} \gg \frac{e}{s}$ ist, ergibt sich dann aus (9):

$$\frac{\mu}{s} = K \cdot \lambda^3 \cdot Z^4 \quad (10)$$

Für den Wellenlängenbereich der Röntgenstrahlung, in dem die Experimente dieser Arbeit durchgeführt wurden (bei 1 Å), und für die Ordnungszahl ($As = 33$) spielt die wahre Absorption die domierende Rolle. Mit Ausnahme der sogenannten Sprungstellen der Absorption, auch Absorptionskanten genannt, gilt die Gleichung (10).

Allerdings wurde die Formel (10) von VICTOREEN weiter verfeinert und gilt heute als die genaueste empirische Beziehung für den Massenabsorptionskoeffizienten [19], [20], [21], [22]:

$$\frac{\mu}{s} = C\lambda^3 - D\lambda^4 + \sigma_{K-N} N \frac{Z}{A} \quad (10a)$$

wobei: λ die Wellenlänge der Röntgenstrahlen

Z die Atomzahl des absorbierenden Elements

A das Grammatom des gegebenen Elements

N die LÖSCHMIDT'sche Zahl

σ_{K-N} der Klein-Nishina Koeffizient

C, D sind Funktionen von Z , die sich an der Absorptionskante abrupt ändern,

bedeuten.

2. Die K-Absorptionskante

Die älteren Absorptionsmessungen von B. WALTER [12] und W. SEITZ [13] bestätigen, daß der Absorptionskoeffizient einerseits stark von der Wellenlänge λ der Röntgenstrahlung und andererseits von der Atomzahl Z des absorbierenden Metalls abhängt. Die Gleichungen (9), (10) und (10a) geben den Sachverhalt wieder. Diese einfache Abhängigkeit des Absorptionskoeffizienten sowohl für die Wellenlänge der Röntgenstrahlen als auch für die Ordnungszahlen gilt aber nur in einem begrenzten Bereich. Und diese Tatsache verleiht den Absorptionskurven ihr charakteristisches Aussehen. Schreitet man nämlich in der Richtung des wachsenden Absorptionskoeffizienten fort, so springt der Absorptionskoeffizient an der Grenze des Bereiches, für den die Gleichung (9) gilt, plötzlich von einem hohen Wert auf einen wesentlich niedrigeren herab: die kontinuierliche Schwärzung einer photographischen Schicht durch die Bremsstrahlung zeigt dann an einer für jede Atomart kennzeichnenden Stelle ein- oder mehrstufige, sprungartige Übergänge von hell zu dunkel. Die Stelle in der Wellenlängenskala, an der dieser Sprung stattfindet, bezeichnet man als die Absorptionskante.

Der einfache Absorptionssprung, K-Absorptionskante genannt, ist bei jedem Element immer kurzwelliger als die dreifache Sprungstelle, L-Absorptionskante genannt (Abb. 3). Bei allen Elementen treten außer den genannten noch weitere

Sprungstellen auf: Die M-Absorptionskante zerfällt in fünf Teilgrenzen $M_1 - M_5$, dann schließt sich die N-Absorptionskante, die bereits in sieben Teilgrenzen zerfällt, an usw. Die Multiplizität der Sprungstellen wächst mit den ungeraden Zahlen an.

Unter Absorptionssprung versteht man den Quotienten aus dem Absorptionskoeffizienten auf der kurzwelligen Seite der Kante zu demjenigen auf der langwelligen Seite. Er ist ebenfalls von der Atomzahl Z abhängig und ist am größten bei den leichtatomigen Elementen. Im Falle des Arsens ergibt sich aus der Formel (10a) für den Absorptionssprung der Wert 6,8. Für die kurzwellige Seite der Kante wurden die Werte: $\lambda_1 = 1,040 \text{ \AA}$, $C_1 = 262$ und $D_1 = 95,4$ eingesetzt. Für die langwellige Seite: $\lambda_2 = 1,050 \text{ \AA}$, $C_2 = 25,3$ und $D_2 = 1,67$. Die Werte wurden aus [22] entnommen.

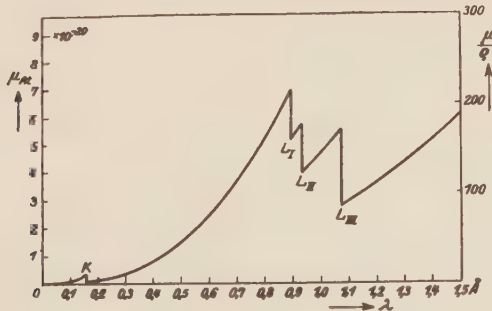


Abb.3: Wellenlängenabhängigkeit des Absorptionskoeffizienten von Platin ($Z=78$) für $\lambda < 1,5 \text{ \AA}$

Die Abb. 3 veranschaulicht den typischen Verlauf des Absorptionskoeffizienten in Abhängigkeit von der Wellenlänge: im Wellenlängenbereich 0 bis $1,5 \text{ \AA}$ steigt zunächst der Absorptionskoeffizient stetig an, bis zur K-Absorptionskante, wo er plötzlich auf einen Bruchteil seines Wertes absinkt. Dann steigt er wieder kontinuierlich an bis zur L-Absorptionskante, die in drei Absorptionssprüngen zerfällt. Sie werden in der Reihenfolge der wachsenden Wellenlängen mit L_I -, L_{II} - und L_{III} -Absorptionskanten bezeichnet.

Diese Absorptionskanten kommen dadurch zustande, daß Röntgenstrahlen, die kurzwelliger sind als eine bestimmte Wellenlänge, von dem durchstrahlten Stoff besonders stark absorbiert werden. Die Absorption eines Röntgenstrahls der Energie $h\nu$ durch die Atome des betreffenden Stoffes tritt dann ein, wenn die Energie des Quants die Bindungsenergie eines der Atomelektronen erreicht oder diese übertrifft. Uns interessieren die Elektronen der inneren Schalen des Atoms, besonders die K-Elektronen, die im Röntgenspektrum die K-Absorptionskante liefern.

Sei E_K die Energie, die notwendig ist für die Überführung eines K-Elektrons in den freien Zustand, d.h. E_K ist Bindungsenergie der K-Elektronen im Atom. Für die Energie $h\nu \geq E_K$ können dann zwei Prozesse erfolgen:

- 1) Das K-Elektron wird aus dem Atom herausgerissen und besitzt eine gewisse kinetische Energie $T > 0$.

Dann gilt die EINSTEIN'sche Gleichung:

$$h\nu - E_K = T \quad (11)$$

oder

- 2) Das K-Elektron geht in einen unbesetzten Zustand mit der Energie $-E_n$ über, wobei E_n die Energie des angeregten Zustandes ist, und bleibt an das gegebene Atom gebunden. Dann gilt:

$$h\nu - E_K = -E_n \quad \text{mit } h\nu < E_K \quad (12)$$

Die beiden Energien E_K (Abtrennungsarbeit des Elektrons aus der K-Schale) und E_n (Abtrennungsarbeit der Elektronen in den höheren nichtbesetzten Schalen des Atoms) sollen insbesondere für das FERMI-Niveau im Leitfähigkeitsband gelten. Die scharfe Kante im Spektrum macht sich dann bemerkbar, wenn die eingestrahelte Energie $h\nu$ den Energieunterschied zwischen E_K und E_n ausmacht. In diesem Fall werden die Elektronen aus der K-Schale in das Leitfähigkeitsband gehoben.

Unterscheidet sich die eingestrahelte Energie $h\nu$ nur um einige wenige Volt von der Energie für die Abtrennung des K-Elektrons bis ins Unendliche, dann kann das losgelöste K-Elektron im Atomverband die noch unbesetzten Atomschalen nach dem PAULI-Prinzip besetzen. Diesen schmalen Energiebereich von wenigen e.Volt bezeichnet man als die KOSSEL-Feinstruktur.

Ist dagegen die eingestrahelte Energie $h\nu$ größer, als der oben angegebener Energiebereiche, dann nimmt das los-

gelöste K-Elektron diese überschüssige Energie in Form von kinetischer Energie auf. Dieser Zustand des Elektrons macht sich in der Absorption bemerkbar. In dem Bereich zwischen 50 und 100 e.Volt ergibt sich dadurch ein Übergangszustand in der Feinstruktur. In ihm kommen alle Verhältnisse zum Ausdruck, die sich auf die unmittelbare Nachbarschaft des betreffenden Atoms beziehen: die Bindungsverhältnisse und die Nachbaratome. Diesen Bereich der Feinstruktur nennt man die intermediäre Feinstruktur. An diese schließt sich die ausgedehnte oder KRONIG-Feinstruktur an, in welcher die Wechselwirkungen des Elektrons mit dem Gitterverband des Kristalls zum Tragen kommen.

Aus dem MOSELEY'schen Gesetz erhält man die Wellenlänge der K-Absorptionskante:

$$\sqrt{\frac{k}{R}} = Z - \sigma \quad (13)$$

wobei Z die Ordnungszahl

R die Rydbergkonstante

$k = \frac{1}{\lambda}$ die Wellenzahl

σ die sog. Abschirmungskonstante

ist. Die Gleichung (13) gilt nur näherungsweise. Außerdem ist nicht die volle Kernladungszahl des Atoms wirksam, sondern nur die um die Abschirmungskonstante σ verminderte Kernladungszahl. Verändert sich der Zustand eines Atoms, z.B. geht er in eine chemische Bindung ein, dann ändert sich auch der Wert für die Abschirmungskonstante σ und somit auch die Wellenlänge der K-Absorptionskante. Dieser Effekt ist aber verschwindend klein — die Änderung beträgt ca. 0,01 %.

3. Die Feinstruktur der Röntgenabsorptionskurve

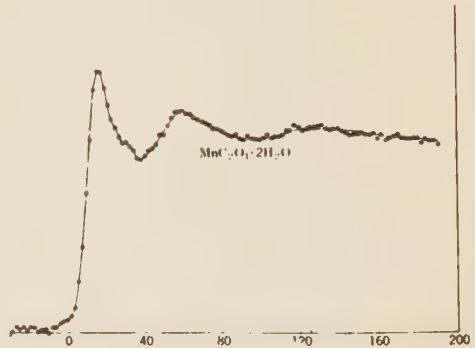
Die oben dargelegte Theorie beschreibt befriedigend des Absorptionssprung. Sie versagt aber bei der Erklärung der sogenannten Feinstruktur der Röntgenabsorptionskurve. Experimentelle Versuche außerhalb der K-Absorptionskante zeigen als Ergebnis Schwankungen in den Absorptionskurven. Diese Feinstruktur, d.h. die Schwankungen im Absorptionskoeffizienten, die sich nicht gemäß der Gleichung (9) ergeben, kann sich bis zu einer Entfernung von ca. 500 eV von der K-Absorptionskante erstrecken.

Das gesamte Gebiet des K-Absorptionsspektrums läßt sich zunächst rein formal in drei Teile zerlegen: Der erste Teil, die sog. KOSSEL-Feinstruktur, erstreckt sich innerhalb 2 bis 4 e.Volt von der K-Absorptionskante und zeigt ausgeprägte schmale Peaks. Der KOSSEL-Feinstruktur schließt sich auf dem Gebiet von etwa 40 e.Volt der zweite Teil der Feinstruktur an. Dieser Teil der Feinstruktur ist darauf zurückzuführen; daß das herausgelöste K-Elektron in Bindungszustände des gesamten Moleküls überführt werden kann. Die Feinstruktur in diesem Bereich kann im wesentlichen als Moleküleigenschaft angesehen werden. Oberhalb von ca. 40 e.Volt beginnt der Einfluß des Kristallgitters. Dieser dritte Teil der Feinstruktur, die sog. KRONIG-Feinstruktur, zeigt breite und stumpfe Maxima und Minima. Eine ähnliche Einteilung der Feinstruktur findet sich in den Arbeiten von E. KAUER [23] und K. BÖKE

[24]. Die Abb. 4 gibt einen Eindruck von der Feinstruktur eines Röntgenabsorptionsspektrums.

Abb.:4

Feinstruktur eines
Röntgenabsorp-
tionsspektrums



Den Teilen der Feinstruktur liegen aber auch Unterschiede in den physikalischen Prozessen zugrunde: Die Feinstruktur der Hauptkante entsteht infolge des Übergangs des durch Röntgenstrahlen herausgelösten K-Elektrons auf gebundene Niveaus des Moleküls, während die KRONIG-Feinstruktur durch die Streuung der aus der K-Schale herausgerissenen Elektronen im Potentialfeld der Atome des Kristalls verursacht wird.

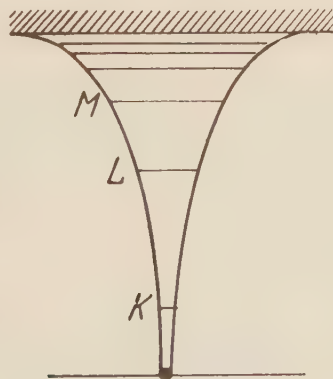
A. Elektronen im isolierten Atom

Eine ausgedehnte Feinstruktur in den K-Absorptionsspektren wurde zunächst bei Messungen an Kristallen und besonders an Metallen im festen Zustand festgestellt. F. BLOCH [14] hat bei der Deutung dieser Eigenschaften bei Metallen die Vorstellung eingeführt, daß man den

Einfluß des Kristallgitters auf die am schwächsten gebundenen Elektronen, nämlich die Leitungselektronen durch ein periodisches Potentialfeld ersetzen kann. Die Periode des Potentialfeldes entspricht der Gitterkonstanten des Kristalls. Diese Betrachtungsweise wird auch auf die im Atominnern befindlichen Elektronen ausgedehnt.

Im isolierten Atom kann die Lage der Energieniveaus für die Elektronen nach der Methode von HARTREE bestimmt werden. Danach wird der Einfluß, der vom Atomkern und den übrigen Elektronen auf ein herausgegriffenes Elektron ausgeübt wird, durch ein ausgeglichenes zentralsymmetrisches Feld berechnet, d.h. die Wechselwirkung der Elektronen wird durch eine geeignete zentrale Abschirmung des Kernfeldes ersetzt. In Abb. 5 ist der Feldverlauf schematisch angedeutet.

Abb.:5



Das Energiespektrum eines Elektrons in einem solchen Felde besteht aus den diskreten stationären Zuständen, von denen die tieferen die Röntgenterme darstellen. Die Ordinate zeigt die Energiewerte der K-, L- und M-Niveaus an. Die höheren sind die optischen Terme und anschließend deutet der schraffierte Teil das kontinuierliche Gebiet des Spektrums an. Dieses Gebiet stellt alle Zustände mit Energien dar, die ein mit endlicher kinetischer Energie aus dem Atom ausgetretenes Elektron bedeuten. Sehen wir vom Einfluß der Hüllenelektronen ab, dann verläuft die potentielle Energie, der ein Elektron ausgesetzt ist, hyperbelförmig. Der Kern ist für das Elektron von einem Potentialtopf umgeben. Das K-Niveau bildet den Boden dieses Potentialtopfes.

Wie schon oben erwähnt, wird bei der Erklärung der Abhängigkeit des K-Absorptionskoeffizienten von der Ordnungszahl Z und der Wellenlänge λ angenommen, daß das K-Elektron aus dem Atom mit einer gewissen kinetischen Energie austritt, d.h. es fliegt in das kontinuierliche Energiegebiet und wird zum Photoelektron. Dabei gelang es nicht im Falle der einatomigen Gase und Dämpfe, die Feinstruktur im Bereich der Hauptkante zu erklären. Man muß die gebundenen Zustände in die theoretische Behandlung einbeziehen. KOSSEL hat als erster mit der Vorstellung, daß das aus der innersten Bahn entfernte Elektron auch auf eine der unbesetzten äußeren Bahnen gebracht werden kann, die Feinstruktur für Gase gedeutet.

Unter dem K-Zustand eines Atoms verstehen wir denjenigen seiner Zustände, in dem in der K-Schale ein Elektron fehlt. Ein solches Atom ist bestrebt, in den Normalzustand zurückzukehren. Das geschieht durch den Übergang in einen der Zustände n mit geringerer Energie. Die Gesamtwahrscheinlichkeit w_k , für ein Atom, das auf irgendeinem Weg den K-Zustand verläßt, ist gleich

$$w_k = \sum_n w_{kn} \quad (14)$$

wobei die Summe über alle möglichen Übergänge aus dem K-Zustand genommen wird und w_{kn} die Wahrscheinlichkeit für einen solchen Übergang ist.

Bezeichnet man die Lebensdauer des Atoms im K-Zustand mit τ_k , so gilt:

$$\tau_k = \frac{1}{w_k} \quad (15)$$

weil w_k in der Zeiteinheit (1 sec) gemessen wird.

Berücksichtigt man nicht nur die Übergänge des Atoms zwischen zwei Zuständen n und k , sondern ist der Übergang des Atoms aus dem angeregten Zustand n in mehrere tieferliegende Zustände möglich, dann wird die gesamte Übergangswahrscheinlichkeit:

$$w_n = \sum_k w_{nk} \quad (16)$$

Die Breite des angeregten Niveaus wird also bestimmt durch die Gesamtwahrscheinlichkeit (in der Zeiteinheit),

daß das Atom auf einem beliebigen Wege den angeregten Zustand verläßt. Die Breite der Spektrallinien werden durch die Breiten des Anfangs- und des Endzustandes des Übergangs bedingt. Je näher die Elektronen zum Atomkern gelegen sind, desto größer ist die Zahl der möglichen Übergänge, durch die das Atom den gegebenen Zustand verlassen kann. Damit wird auch die Wahrscheinlichkeit w_n größer. Die Breite des k -Niveaus ist also umso größer, je größer die Wahrscheinlichkeit für das Atom ist, in der Zeiteinheit den K -Zustand zu verlassen. Betrachtet man dagegen nur Übergänge, die mit einer Ausstrahlung verbunden sind, dann hängt diese sog. Strahlungsbreite des K -Niveaus von der 4. Potenz der Ordnungszahl ab, (vergl. Gl. (9) und (10a)).

Die Theorie von KOSSEL kann rigoros nur auf einatomige Gase angewandt werden. Das einzige bisher bekannte Beispiel ist Argon, das von L.G. PARRATT [2] studiert wurde. Untersucht man die Feinstruktur von festem Argon, so stellen sich große Probleme ein, weil in dieser Feinstruktur bis zu 50 e.Volt oberhalb der Kante Serien von breiten Peaks zu sehen sind. Außerdem geht die KOSSEL-Feinstruktur beim Wechsel von gasförmigen in kondensierten Zustand verloren.

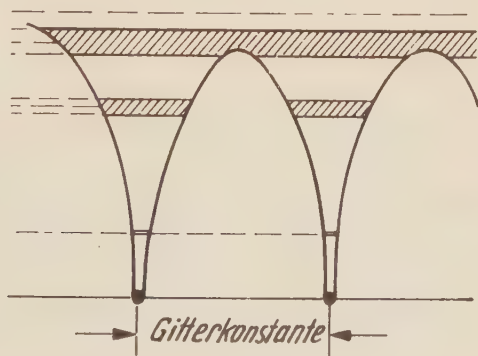
Es bleibt noch hinzuweisen, daß W.W. BEEMAN und J.A. BEARDEN [15] die KOSSEL'sche Theorie auf Spektren mit Anfangspeaks 15 bis 30 e.Volt oberhalb der Kante erweitern. Es gelang ihnen, die Röntgenabsorptionsspektren

von Nickel, Kupfer und Zink zu erklären. Die Gültigkeit ihrer Theorie für kondensierte Systeme stellt sich, seit die KOSSEL-Feinstruktur von Argongas nicht in der Feinstruktur vom festen Argon wiederzuerkennen ist. Auch H.P. HANSON [16] hat sich mit diesem Problem beschäftigt.

B. Elektronen im Kristallgitter

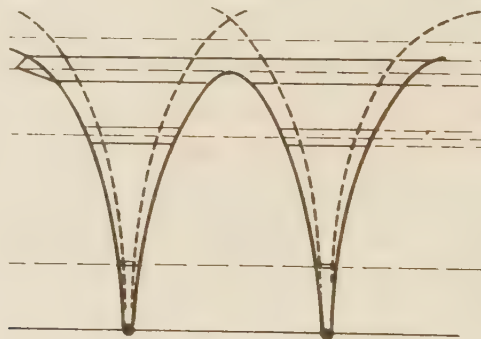
Im Kristallgitter findet man einen Potentialverlauf, der sich aus den Potentialverläufen der einzelnen Atome zusammenfügt (Abb.6). Da die Atome im Kristallgitter einen festen und konstanten Abstand voneinander haben, muß das Potential zwischen zwei solchen Atomen ein Maximum haben und zu den Kernorten absinken. In unmittelbarer Kernnähe macht sich der Kräfteeinfluß der Nachbarn nicht bemerkbar. Die gestrichelten Linien in Abb.6 geben den Potentialverlauf eines isolierten Atoms, die ausgezogenen den eines Atoms im Gitter wieder.

Abb.: 6



Die höheren Niveaus werden vom Potential des Nachbaratoms mitbeeinflusst. Diesen Vorgang kann man durch ebene, stehende Wellen oder Schwingungen darstellen. Infolge der Kopplung zweier schwingungsfähiger Systeme treten nun statt der einen Eigenfrequenz ω_0 , zwei nahe benachbarte ω_1 und ω_2 auf. Der gleiche Vorgang gilt für die ganze äquidistante Kette von Atomen, so daß ein ganzes Band von Eigenfrequenzen entsteht. Wegen $E = h\nu = \hbar\omega$ entspricht dem ein ganzes Band von Energieniveaus. Im Kristall stehen den Elektronen gewisse Energiebereiche (-bänder) zur Verfügung (Abb.7).

Abb.: 7



F. BLOCH [14] hat gezeigt, daß ein Elektron sich durch ein solches Gitter in beliebiger Richtung fortbewegen kann. Jedoch sind den Elektronen in einem solchen Gitter keineswegs alle Energiewerte erlaubt, oberhalb der Energie, die zur Ablösung vom Atom erforderlich ist. Das Energiespektrum besteht abwechselnd aus erlaubten und verbotenen Zonen endlicher Breite. Die Wellennatur

der Elektronen, die sich in der Atomhülle und im Kristallgitter bewegen, ist die Ursache für diese Einteilung. Der Wellencharakter dieser Teilchen macht sich deshalb so einschneidend bemerkbar, weil ihre Wellenlängen bei Massen m und Geschwindigkeiten u , wie sie bei atomaren Prozessen auftreten, von der Größenordnung der Atom- und Kerndurchmesser sind. Für diese Wellenlängen gilt die DE-BROGLIE-Beziehung:

$$\lambda = \frac{h}{m \cdot u} \quad (17)$$

wobei h = PLANCK'sches Wirkungsquantum ist.

Die Wellenlänge λ_e des Photoelektrons kann durch die beschleunigende Spannung ausgedrückt werden:

$$\lambda_e = \sqrt{\frac{150}{E}} \quad (18)$$

wobei E = kin. Energie des Elektrons in e.Volt ist.

Eine de-Broglie-Welle jedoch, für die die potentielle Energie die Rolle des Brechungsindex spielt, kann sich in dem Potentialgebirge nur ausbreiten, wenn ihre Wellenlänge in ganz bestimmten Verhältnissen zum Abstand der Potentialberge steht. Im Kristallgitter sind alle unteren Energieniveaus (Bänder) mit Elektronen besetzt. Um ein K-Elektron anzuregen, ist im Kristallgitter ebenso wie im isolierten Atom eine Minimalfrequenz der Röntgenstrahlung notwendig, um das Elektron nach der tiefsten nichtbesetzten Energiezone zu bringen. Durch den eingesetzten Absorptionsprozeß sollte sich an der kurzwelli-

gen Seite der Minimalfrequenz eine Absorptionskurve anschließen, die entsprechend den verbotenen Zonen durch endliche Intervalle unterbrochen ist, weil ja bestimmte Kombinationen von Wellenlängen und Richtungen verboten sind und dadurch nur Beugung aber keine Transmission zulassen. Die Unterbrechungen der Absorptionsbande sollten nach kurzen Wellen stets größer werden, in der Nähe der Kante nahe beieinander liegen. Die so entstehende Absorptionskurve muß dann über alle Richtungen der losgelösten Elektronen integriert werden, und so treten im Absorptionskoeffizienten nur noch Schwankungen auf, wie sie experimentell gefunden werden. Minima werden erwartet für Wellenlängen, bei denen ein bedeutender Teil der Fortpflanzungsrichtungen des Elektrons verboten sind. Der Absorptionskoeffizient wird Maxima aufweisen für Wellenlängen, bei denen keine Richtung verboten ist.

Versuche über die Temperaturabhängigkeit der ausgedehnten Feinstruktur in den Spektren kristalliner Stoffe, z.B. von LYTLE [17] an Kupfer und Nickel, zeigten, daß mit Temperaturerhöhung der Kontrast der Feinstruktur abnimmt. Auch HANAWALT [7] hat am Eisen eine Veränderung im Absorptionskoeffizienten durch thermische Ausdehnung festgestellt. Die Stöße zwischen den Elektronen und dem periodischen Gitter werden bei höheren Temperaturen wegen der größeren Störung der Periodizität häufiger werden, was eine Verwischung in der Feinstruktur zur Folge haben wird. Die Feinstruktur wird flacher, wobei dieser Prozeß

in dem entferntesten Bereich beginnt und sich allmählich, mit Temperaturerhöhung, auf das der Hauptkante benachbarte Gebiet ausdehnt. Die Verringerung des Kontrastes in der KRONIG-Feinstruktur mit steigender Temperatur wird von W.W. SCHMIDT [18] durch die Wärmeschwingungen der Atome erklärt, was zu einer Verschmierung der interferierenden Maxima der Elektronenwellen im Zentrum des absorbierenden Atoms führt.

Zusammenfassend kann man feststellen: die im ausgedehnten Spektralbereich gemachten Untersuchungen der K-Absorptionsspektren zeigen, daß die KRONIG-Feinstruktur in erster Linie von der Streuung der Elektronenwellen des herausgerissenen K-Elektrons an den Atomen der nächsten Umgebung hervorgerufen wird. Eine Feinstruktur ergeben feste Stoffe mit hochsymmetrischem Kristallgitter, d.h. die meisten Metalle und Oxide. Bei niedriger symmetrischen Stoffen kann man nur mit verwascheneren Feinstrukturen rechnen.

IV. Durchführung der Experimente

1. Versuchsanordnung

Für die Messung der Röntgenabsorptionskurven wurden folgende Meßgeräte eingesetzt:

- 1) Röntgengenerator
 - 2) Interferenz-Goniometer
- Szintillationszähler
Meßgeräteschrank

Aus der Abb. 8 erhält man den Überblick über die Versuchsanordnung. Strom und Hochspannung lieferte ein Seifert-Röntgengenerator (Iso-Debye-flex 1500). In Abb. 8 ist der Röntgengenerator in Kombination mit einem kleinen Arbeitstisch zu erkennen: Über dem Hochspannungserzeuger steht das Tischgestell mit der Arbeitsplatte und der

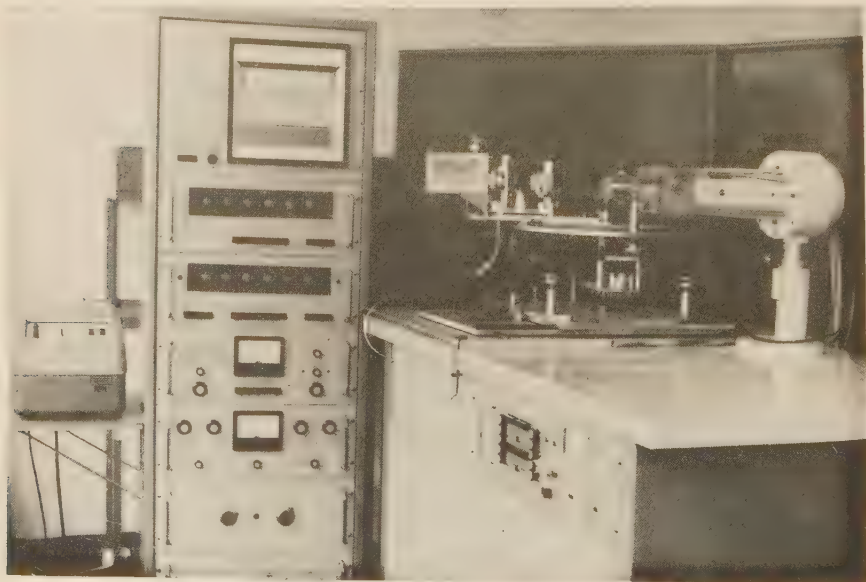


Abb. 8: Gesamtansicht

Röntgenröhrenhaube. Die Röntgenröhrenhaube wurde so gehalten, daß man den strichförmigen Brennfleck benutzen konnte. Von dem vorderen oberen Teil aus wird der Röntgen-generator bedient. Ausgangsspannung und Ausgangsstrom sind bei $\pm 10\%$ Netzspannungsschwankungen auf besser als $0,03\%$ konstant.

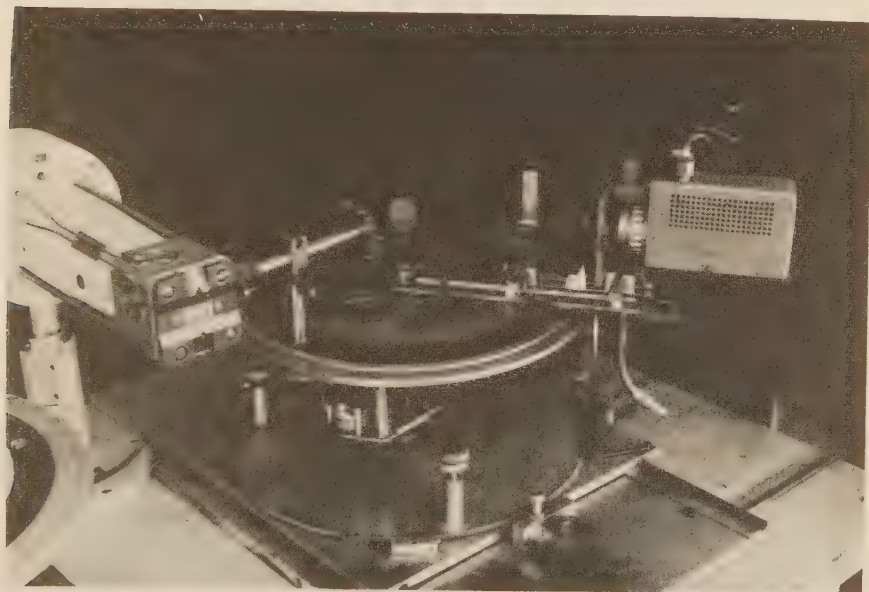


Abb. 9: Die Versuchsanordnung:
von links nach rechts: Szintillationszähler,
Goniometer mit Monochromator, Mo-Röntgen-
röhre.

Zur Erzeugung der Röntgenstrahlung wurde eine Molybdänröntgenröhre eingesetzt. Das Schließen und Öffnen des Fensters an der Röntgenröhre konnte am Bedienungseinschub des Röntgengenerators vorgenommen werden. Da sich die Vorderblende unmittelbar vor dem Fenster der Röntgenröhre befand und außerdem durch einen Bleistreifen abgesichert war, könnte im Falle manueller Manipulation an dem Röntgenfenster eine Dejustierung des Blendensystems leicht erfolgen (Abb.9).

Die Messungen wurden auf einem Berthold-Goniometer (Interferenz-Goniometer INT/B) vorgenommen. Der Meßkreis des Interferenzgoniometers hat einen Durchmesser von 500 mm. Das Goniometer arbeitet mit Bragg'scher Fokussierung: Der Monochromator in der Mitte des Goniometers tangiert bei jeder Winkelstellung einen Kreis, der durch Vorderblende, Monochromator und Zählrohrblende bestimmt ist. Um diese Bedingung zu erfüllen, dreht sich der Monochromator zwangsläufig mit der halben Winkelgeschwindigkeit des Zählrohres. Die Drehbewegung erfolgt entweder von Hand (Übersetzung 1: 180; ein Teilstrich = 1 Winkelminute auf dem großen Teilkreis) oder motorisch. Vorderblende und Zählrohrblende sind spaltförmig - die Höhe und Breite des Spalts kann man kontinuierlich verändern. Die Spaltbreite der Vorderblende zur Begrenzung des Röntgenstrahlenbündels betrug 0,1 mm. Das aus der Röntgenröhre austretende parallele Röntgenstrahlenbündel wird durch den Spalt der Vorderblende fein ausgeblendet, ehe es auf

den Monochromator trifft. Nach erfolgter Reflexion am Monochromator führt der Weg des jetzt monochromatischen Röntgenstrahls durch den 0,08 mm breiten Spalt der Zählrohrblende in den Szintillationszähler (Abb. 9).

In der Mitte des Meßkreises befindet sich der Monochromator: ein Siliziumplättchen mit der Gitterkonstanten von $5,431 \text{ \AA}$. Als Monochromatorebene des Siliziumkristalls wurde die Ebene $[333]$ gewählt, da sie am stärksten reflektiert.

Der Gitternetzebenenabstand beträgt

$1,045 \text{ \AA}$. Für die oben angegebenen Werte wurde das Auflösungsvermögen der Apparatur überprüft. Gemessen wurden die Molybdän- $K\alpha_1$ -Linie ($0,709 \text{ \AA}$) und die Molybdän- $K\alpha_2$ -Linie ($0,713 \text{ \AA}$) mit 35 kV und 6 mA.

Die Impulsrate wurde je 6 sec. registriert. Abb. 10

zeigt, daß mit die-

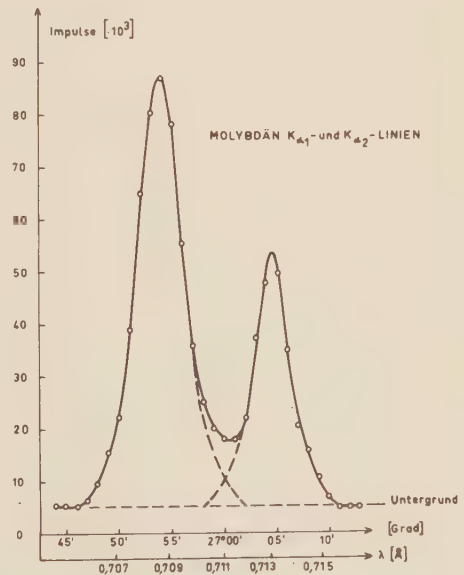


Abb. 10

ser Apparatur beide Linien deutlich zu unterscheiden sind.

Zwischen Monochromator und Szintillationszähler befindet sich die Halterung für die jeweiligen Proben.

Der Szintillationszähler eignet sich besonders gut zur Intensitätsmessung schwacher Röntgenstrahlen. Er besteht aus einem szintillierenden Kristall und einem Sekundärelektronenvervielfacher. Zur Registrierung von Röntgenstrahlen verwendet man als Szintillationskristall meist Kristalle von Alkalijodiden. In diesem Fall war es ein runder Thallium aktivierter Natriumjodidkristall (Dicke: ca. 1 mm). Er befindet sich in einer Kapsel mit Siliconöl, da NaJ hygroskopisch ist. Die Röntgenstrahlung fällt durch ein 0,2 mm dickes Berylliumfenster und trifft auf den Szintillationskristall. Die Lichtquantenausbeute beträgt für Wellenlängen zwischen 0,5 und $2,0 \text{ \AA}$ fast 100%; sie ist also auch für die in dieser Arbeit durchgeführten Meßreihen von Röntgenabsorptionskurven von Arsen und Arsenverbindungen, deren Wellenlängenbereich um $1,045 \text{ \AA}$ liegt, fast 100%. Die Totzeit des Siemens-Szintillationszählers beläuft sich auf ca. 10^{-6} sec.

Die ausgelösten Impulse werden an einem Siemens Meßgeräteschrank 1z weitergeleitet. Sie werden mit einem Impulzzähler gemessen, der mit einer elektronischen Uhr gekoppelt ist. Meßzeit oder Impulzzahl kann man vorwählen. Gemessen wurde die innerhalb einer Minute auffallende Impulzzahl. Nachdem die vorgewählte Zeit (1 Minute) abgelaufen ist, druckte ein angeschlossener Zählbetrag-

Zeit-Drucker die erreichten Wertpaare aus. Die Messung wurde danach vom Drucker erneut gestartet. Impulszähler und Uhr wurden automatisch auf Null zurückgestellt.

2. Messung der Röntgenabsorptionsspektren

Für die Intensitätsmessung fand eine direkte Meßmethode Anwendung: es wurde mit Hilfe des Szintillationszählers die auffallende Impulszahl der Primärstrahlenintensität gemessen, d.h. der monochromatischen Röntgenstrahlung ohne Probe. In derselben Stellung des Goniometers wurde anschließend die Probe in den Strahlengang geschoben und die sich ergebende Strahlungsintensität gemessen. Der Quotient aus dem Verhältnis der Primärstrahlenintensität und der Strahlenintensität mit Präparat ergab dann den Absorptionskoeffizienten für die eingestellte Wellenlänge. Diese direkte Methode hat den großen Vorteil gegenüber der photographisch-photometrischen, daß man in dem gemessenen Wellenlängengebiet keine absolut konstante Intensität für die Primärstrahlung auf längere Zeit zu verlangen braucht. Für den Wellenlängenbereich in der Umgebung der Wellenlänge $1,045 \text{ \AA}$, d.h. der K-Absorptionskante für Arsen, wurde die Intensität der monochromatisierten Primärstrahlung gemessen. Eine Übersicht dieses Spektrums gibt die Abb. 11.

Ein weiterer Vorteil dieser Meßmethode: man brauchte nicht ohne Unterbrechungen zu messen. Da eine Meßreihe mehrere Tage in Anspruch nahm, war dieses Kriterium von

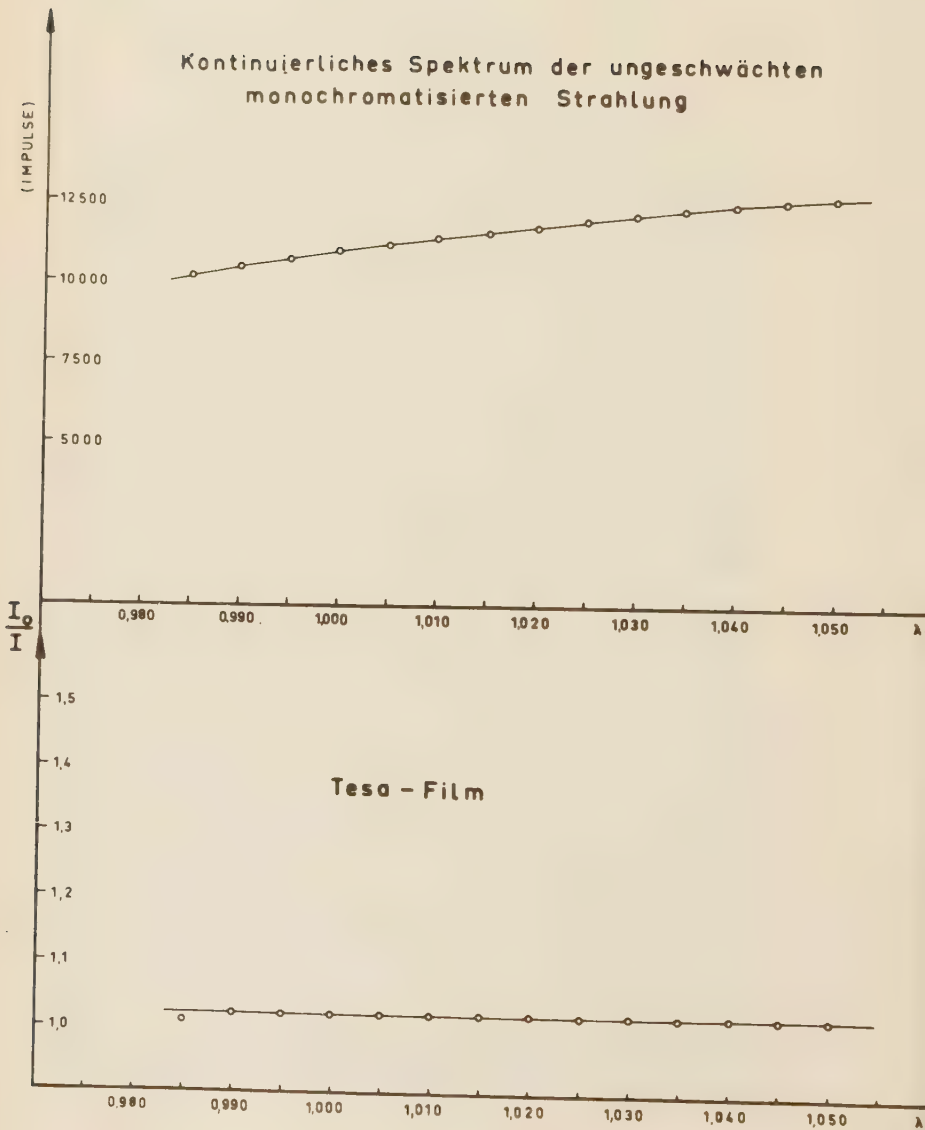


Abb. 11

nicht geringer Wichtigkeit.

Dafür hat aber diese Meßmethode auch einige Nachteile. Die Unterbrechungen des Meßvorganges bergen einige Fehlerquellen in sich. Im Szintillationszähler mußte der Einfluß der Temperatur auf den Verstärkungsfaktor beseitigt werden. Mit Hilfe einer Wasserkühlung, die an den Detektor angeschlossen wurde, und einer möglichst konstant gehaltenen Außentemperatur im Röntgenlabor wurden diese Störungseffekte ausgeschaltet. Außerdem wurden die Meßgeräte und der Detektor vor dem Neubeginn einer Messung ca. 1,5 Stunden vorher eingeschaltet. Durch diese Anheizzeit konnte dem auftretenden Drift der Detektorspannung begegnet werden. Dieser Drift hätte zu Folge, daß eine relative Verschiebung zwischen der Impulshöherverteilung und den Kanalgrenzen einträte.

Eine weitere Fehlerquelle dieser Methode war die Notwendigkeit, die Proben ständig in und aus dem Strahlengang zu schieben. Eine entsprechende Halterung für die Probenmatrizen wurde gebaut, die zwei Bedingungen zu erfüllen hatte: die Probenfläche sollte senkrecht zum Strahlengang stehen und, bedingt durch die Form der Halterung und der Probenmatrix, immer in die ursprüngliche Stellung zurückgebracht werden können. Dadurch wurde stets die gleiche Stelle der Probenfläche durch den Röntgenstrahl getroffen und somit immer die gleiche Probendicke durchstrahlt. Die Probendicke betrug 22 μ .

Die Einstellungen der einzelnen Wellenlängen wurden mit der Hand vorgenommen.

Besondere Bemühungen kostete es, brauchbare Proben herzustellen. Sie sollten überall homogen sein und durften nicht zu dick sein. Sind sie nämlich zu dick, dann wird die Intensität so stark herabgesetzt, daß man keine brauchbaren Ergebnisse erhält. Hat man es mit Metallfolien zu tun, so kann man sie derart auszuwalzen, bis man brauchbare Folien erhält. Die hier zu messenden Proben aus Arsen und Arsenverbindungen liegen aber durchweg in Pulverform vor. Zunächst wurde versucht, unter Druck (ca. 50 atü.) das Pulver in der Haltematrix als dünne Plättchen herzustellen. Doch es stellte sich schnell heraus, daß die auf diese Weise gewonnen Präparate für die Untersuchungen zu dick waren. Als optimale Dicke einer Probe hatte van NORDSTRAND [10] vorgeschlagen: Es ist die Dicke, bei der im Wellenlängenbereich oberhalb der Absorptionskante, in einer Minute 10 000 oder etwas mehr Impulse gezählt werden.

Um dieses Kriterium erfüllen zu können, wurde ein anderer Weg der Probenherstellung eingeschlagen. Das Pulver wurde auf einen Film gestäubt. Als Filmträger, der einen Klebestreifen hat, hatte sich Tesafilm angeboten. Durch Probenmessung wurde festgestellt, daß vom Filmträger keine Verfälschung des Ergebnisses zu erwarten war (Abb. 11): das erhaltene kontinuierliche Spektrum wies in dem gemessenen Wellenlängenbereich keine Peaks auf und das Inten-

sitätsverhältnis aus der Primärstrahlung (I_0) und der Strahlung mit Film (I) betrug praktisch konstant 1,01. Die Dicke des Filmträgers belief sich auf 20 μ .

Ehe man mit den eigentlichen Absorptionsmessungen beginnen konnte, mußte noch der Einfluß der Streustrahlung, der radioaktiven Umgebungsstrahlung und der energiereichen Höhenstrahlung festgestellt werden. Dieser Betrag mußte dann von der gesamten Impulszahl abgezogen werden. Diese Impulsquote wurde auf zweierlei Weise ermittelt: zunächst beim geschlossenen Fenster der Röntgenröhre und zum Vergleich beim offenen Röntgenfenster, vor dem aber eine Bleiplatte angebracht wurde. Während dieser Leermessung wurde das absorbierende Präparat aus dem Strahlen-gang herausgenommen. Die Messung der Umweltstrahlung ergab einen Betrag von 140 Impulsen pro Minute, d.h. ihr Anteil an der Impulszahl der Primärstrahlung (I_0) pro Minute betrug 1%.

Während der eigentlichen Messungen wurde die Molybdän-Röntgenröhre mit 6mA und 14 kV betrieben, um Spektren höherer Ordnung zu vermeiden und zu verhindern, daß sich Peaks aus der charakteristischen Strahlung von Molybdän mit den Absorptionskurven der Präparate überlappen. Eine optimale Intensität der Röntgenstrahlung ergibt sich für die Anregungsspannung von 18,5 kV, wenn das Maximum der Strahlung bei 1 $\text{\AA}$ liegen soll. Die Proben aus Arsen und Arsenolith wurden aber früher mit der Anregungsspannung von 14 kV vermessen. Die restlichen Arsenverbindungen

wurden daraufhin auch mit der Anregungsspannung von 14 kV vermessen, was den Vergleich der erhaltenen Absorptionskurven aller Präparate erleichterte. Die Detektorspannung betrug 600 Volt, die Basislinie 10 Volt.

Die Proben befanden sich zwischen dem Monochromator und dem Szintillationszähler. Für den Fall, daß sich die Proben zwischen der Röntgenröhre und dem Monochromator befanden, wurden zusätzliche Messungen gemacht. Die Abb. 12 zeigt schematisch das Ergebnis einer solchen Messung für eine Tellurprobe. Das Intensitätsverhältnis I_0/I betrug

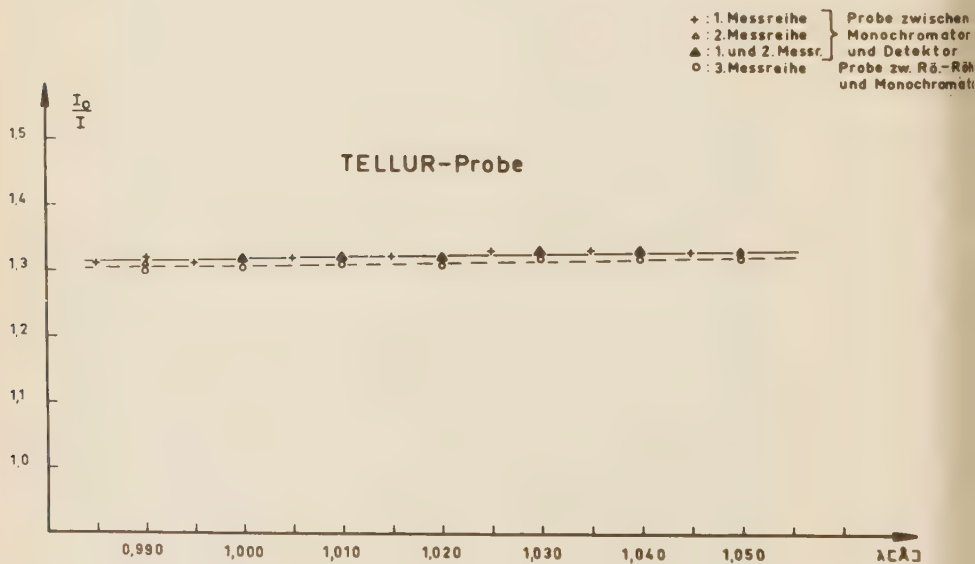


Abb. 12

für die erste Meßreihe (Probe zwischen Monochromator und Detektor) 1,303 bei 0,990 Å und 1,307 bei 1,050 Å. Für die dritte Meßreihe (Probe zwischen Röntgenröhre und Monochromator) betrug das Intensitätsverhältnis I_0/I für dieselben Wellenlängen 1,301 und 1,305. Der verschwindend kleine Unterschied in den gemessenen Intensitätsverhältnissen für die beiden Stellungen der Probe rechtfertigte, daß die Absorptionskurven der einzelnen Proben in der Stellung zwischen dem Monochromator und dem Detektor vermessen wurden. Gemessen wurden Proben aus: Arsen, Arsenolith, Claudetit, Arsentrisulfid, Arsentriselenid und Arsentritellurid.

Die Zeitdauer einer Messung betrug 1 Minute. Die Wellenlängenschritte betrugen $5 \cdot 10^{-4}$ Å. Das entsprach einem schrittweisen Vorgehen von 1 Winkelminute auf dem 2θ -Kreis des Goniometers. Der Bereich erstreckte sich von $27^{\circ}46'$ bis $30^{\circ}24'$.

7. Auswertung der Ergebnisse

Die Röntgenabsorptionskurven wurden in der Umgebung der K-Kante für Arsen gemessen. Die K-Absorptionskante von Arsen wurde als der Nullpunkt einer neuen Energieskala benutzt: für Arsen selbst sowie für die Arsenverbindungen Arsenolith, Claudetit, Arsentrisulfid, Arsentriselenid und Arsentrیتellurid. Diese Skala erstreckt sich über den KRONIG-Bereich der Feinstruktur und umfaßt das Gebiet von 350 e.Volt unterhalb der Absorptionskante. Sie ermöglicht den Vergleich der Feinstrukturen von Arsen und seinen chemischen Verbindungen. Der K-Absorptionskoeffizient, der sich aus den durchgeführten Messungen ergab, bezieht sich nur auf die Absorption durch die K-Elektronen von Arsen. Er wird auf der Ordinate der graphischen Darstellung aufgetragen. Er erhält den Wert Null oberhalb der Absorptionskante, also für Wellenlängen die größer sind als die Wellenlänge der K-Absorptionskante von Arsen ($1,045 \text{ \AA}$), weil in diesem Energiebereich die K-Elektronen keine Röntgenstrahlen absorbieren.

Von dem Absorptionskoeffizienten in der ursprünglich erhaltenen Absorptionskurve muß der Betrag abgezogen werden, der sich durch die Absorption des Filmträgers der Pulverschichten ergibt. Der Differenzbetrag bezieht sich letztlich nur auf die Pulverprobe selbst. Man logarithmiert das Intensitätsverhältnis an den einzelnen Punkten der Winkelskala und zieht die entsprechenden Werte ab. So erhält man für jedes Präparat einen Satz von Werten,

in dem noch die Schichtdicke d des Präparates enthalten ist ($d = 22\mu$).

Die gemessenen Absorptionen müssen nun korrigiert werden. Sie stellen die Gesamtaborption der Präparate dar, in denen auch nicht Arsenatome enthalten sind und Absorptionen, die in den höheren Schalen des Arsenatoms stattfinden. Hier kann man davon ausgehen, daß die Absorption für alle Atome, mit Ausnahme der Absorption in der K-Schale des Arsenatoms, auf der langwelligen Seite der Absorptionskante den Absorptionskoeffizienten liefert. Der Betrag dieses Absorptionskoeffizienten, die sog. Absorptionsmatrix, wird von allen weiteren Absorptionskoeffizienten nach kürzeren Wellenlängen zu abgezogen. Hierbei wird unterstellt, daß in dem gemessenen Bereich diese Absorptionsmatrix, die man abzieht, auf der langwelligen Seite der Absorptionskante konstant bleibt. Der resultierende Absorptionskoeffizient ist dann nur der Absorption durch die K-Elektronen zugeordnet.

Um die auftretenden Fluktuationen in der KRONIG-Feinstruktur der erhaltenen Absorptionskurven miteinander vergleichen zu können, wurden die Absorptionskoeffizienten normiert. Zwei Möglichkeiten boten sich an. Zunächst wurde versucht, schrittweise für jede sich ergebende Amplitude in der Absorptionskurve den Mittelwert zu bilden. An dem Profil der Absorptionskurve wurde damit keine Veränderung vorgenommen: Maxima und Minima blieben erhalten. Aber diese Art der Normierung zeigte einen großen Nachteil: Der

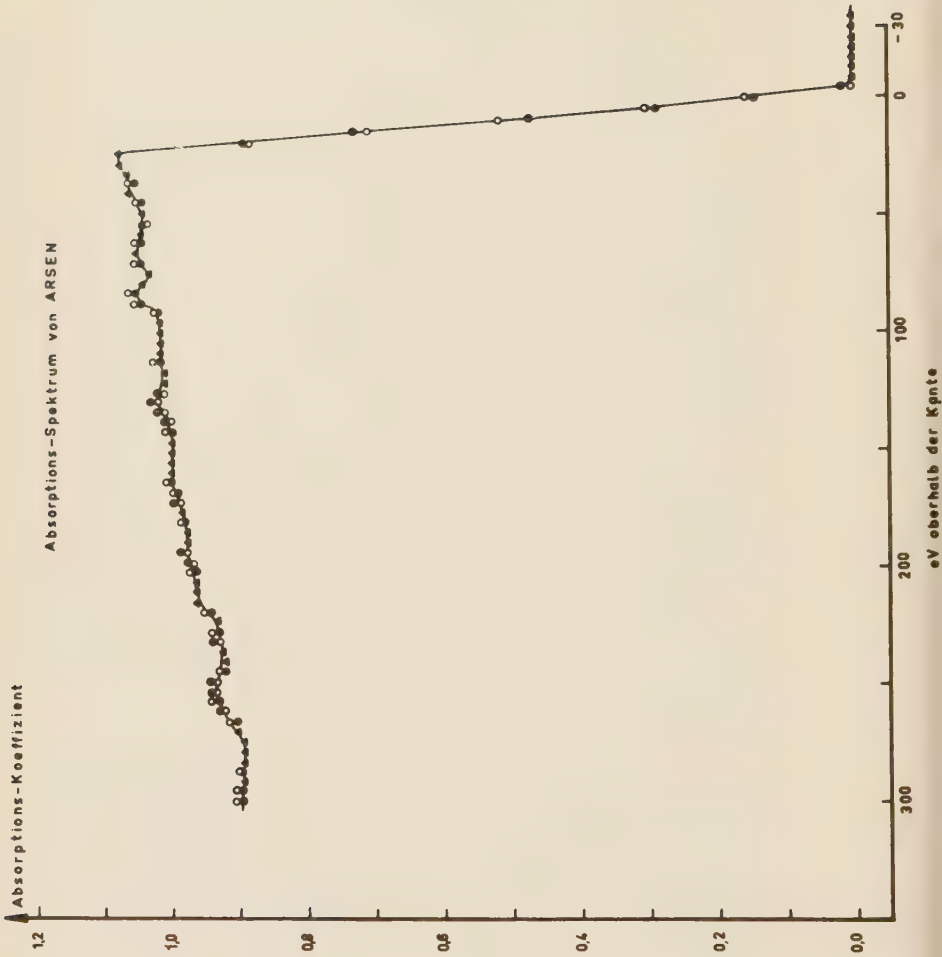


Abb. 13

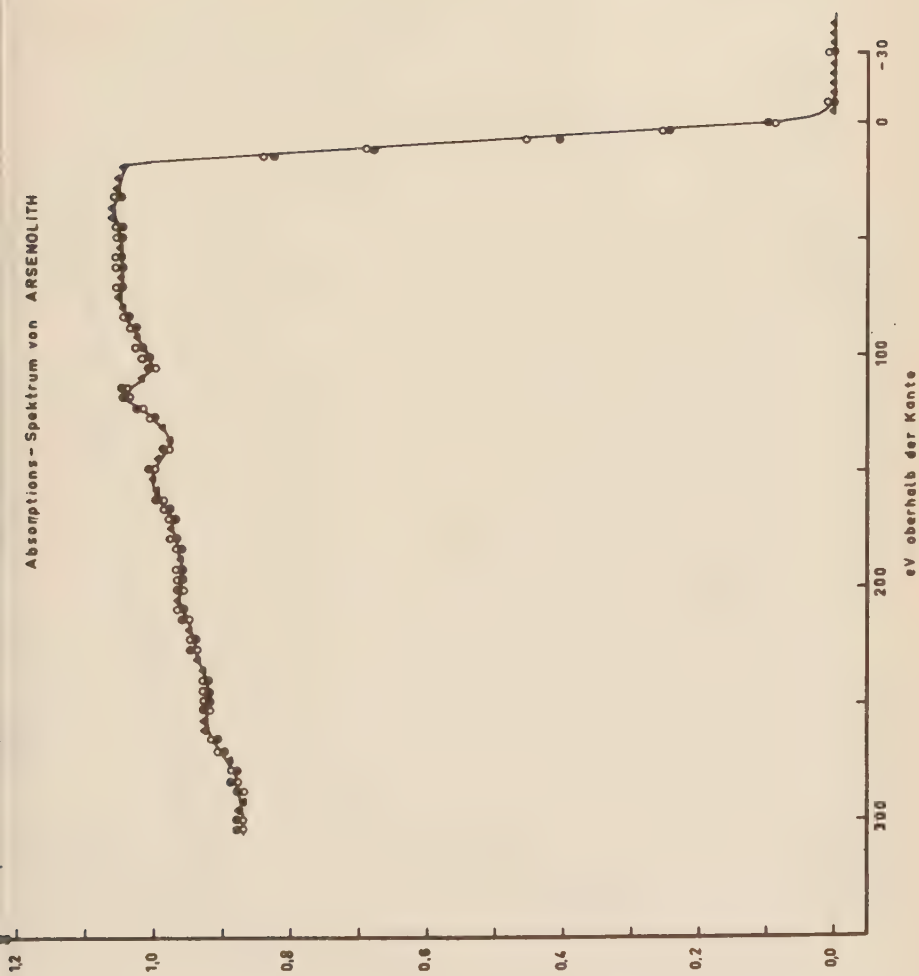


Abb. 14

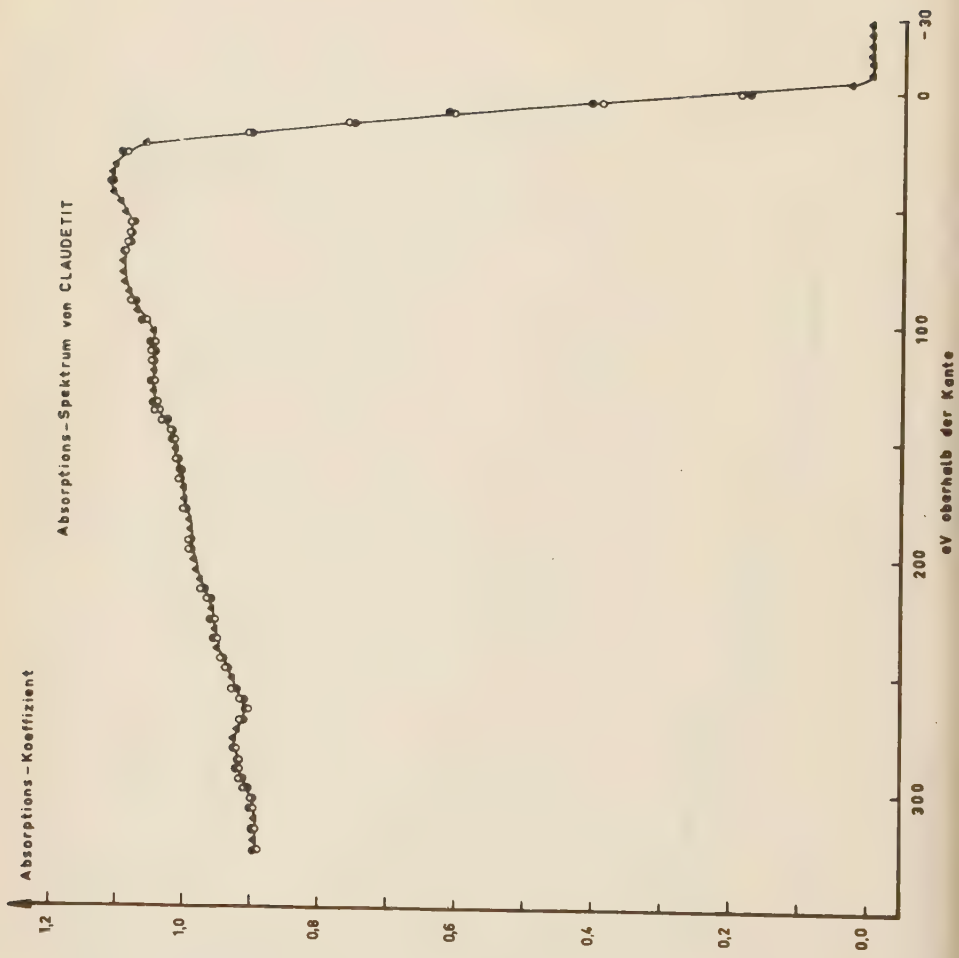


Abb. 15

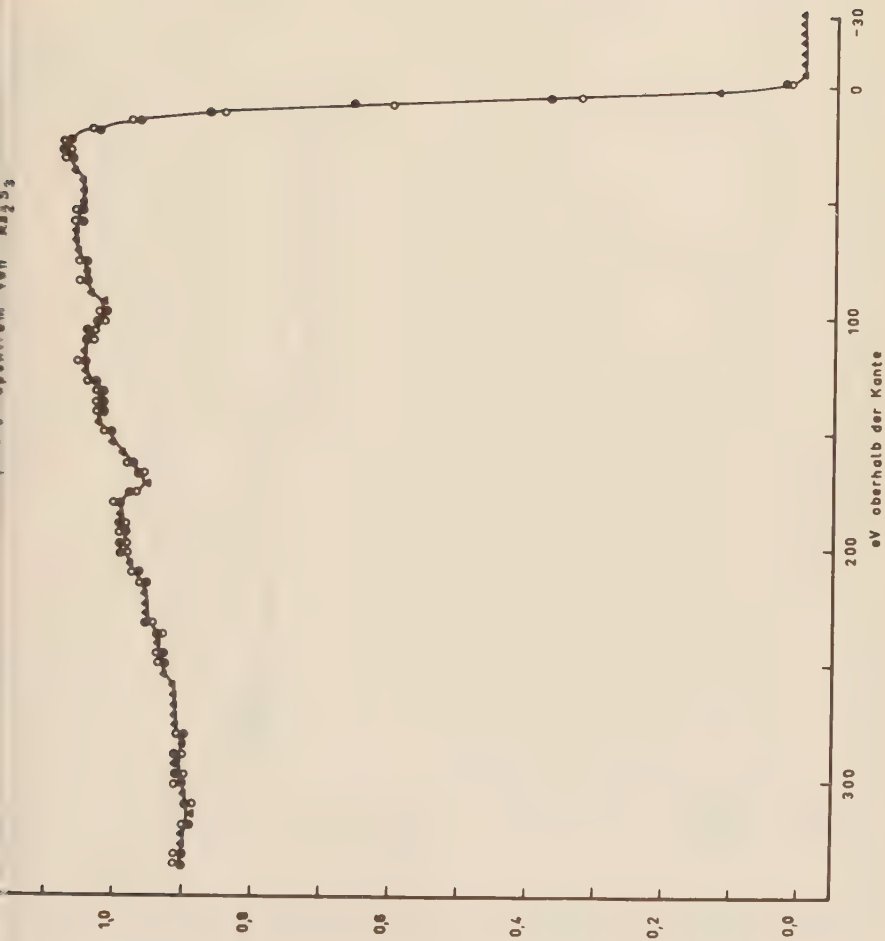


Abb. 16

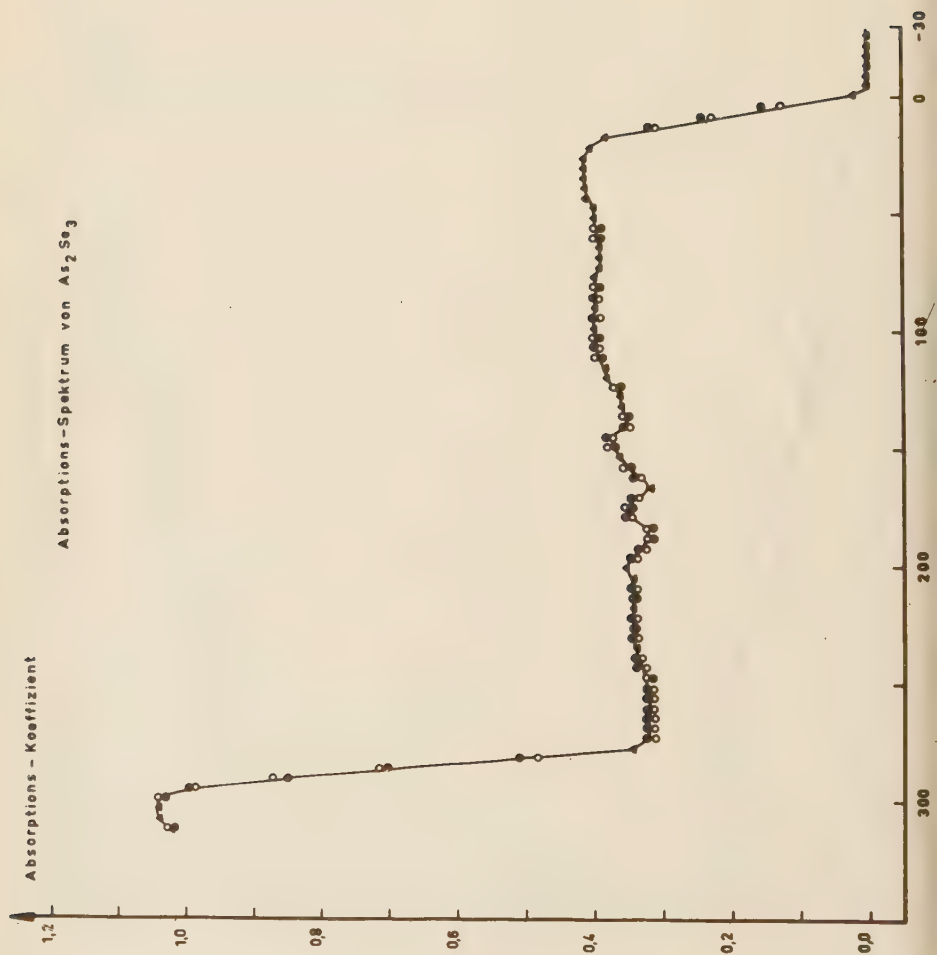


Abb. 17

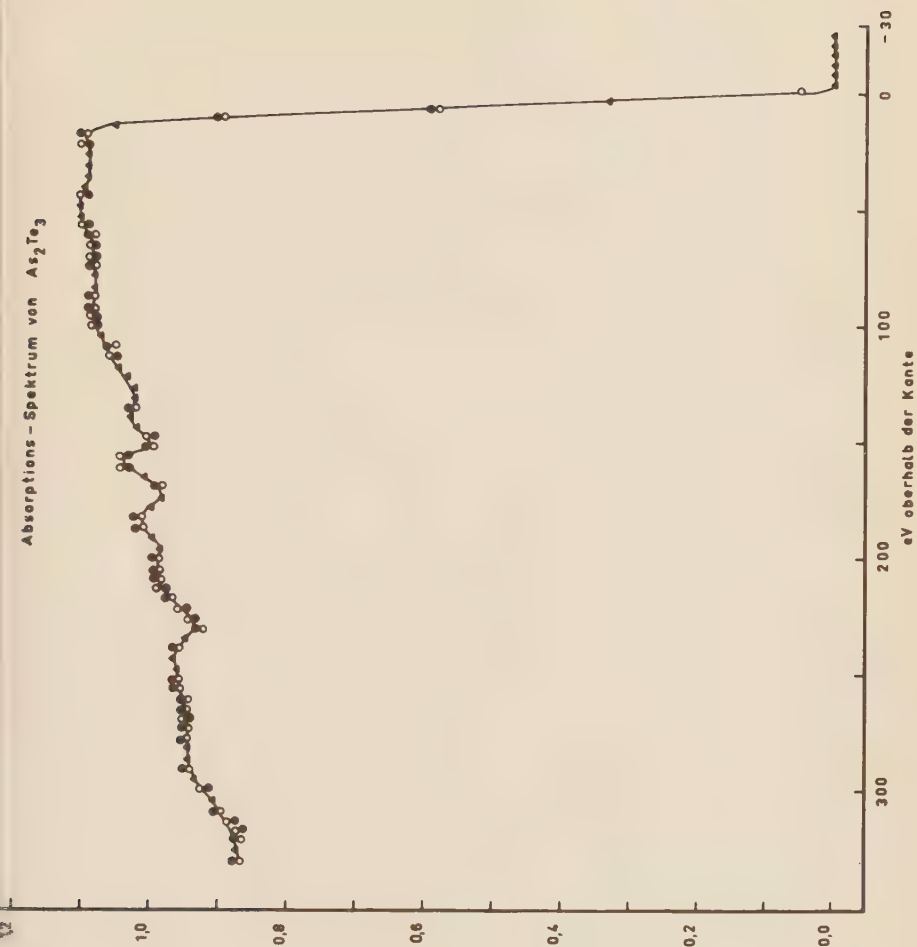


Abb. 18

unterschiedliche Grad in der Neigung der einzelnen Absorptionskurven, d.h. die Abnahme des Absorptionskoeffizienten unterhalb der Absorptionskante, ging durch diese Normierung verloren. Die Fluktuationen im Absorptionskoeffizienten schwankten alle um den Wert 1. Der zweite Weg erwies sich als brauchbarer. In der Literatur wird dieser Weg eingeschlagen. Man sucht bei einer bestimmten Wellenlänge unterhalb der Absorptionskante, etwa bei 100 e. Volt, einen Wert als Mittelwert auf. Dieser Wert wird willkürlich gleich 1 gesetzt. Auf diesen Wert bezieht man alle Absorptionskoeffizienten, die sich als Differenzen ergeben hatten. Dabei bleiben sowohl die Maxima und Minima erhalten als auch die Neigung der einzelnen Absorptionskurven. Diese Normierung wurde vorgenommen.

Die detaillierte Berechnung des K-Absorptionskoeffizienten unterhalb der Absorptionskante basiert auf dem Satz experimenteller Werte von auffallender und transmittierten Intensität, d.h. von I_0 und I bzw. $\ln I_0/I$ (vergl. Gl. 3). Oberhalb der Absorptionskante sind diese Werte niedrig und gewöhnlich konstant. Sie bilden die Absorptionsmatrix. Diese Absorptionsmatrix wird abgezogen von dem gesamten Satz der logarithmierten I_0/I - Werte. Der daraus resultierende Satz von Werten wird normiert durch die Division ihrer durchschnittlichen Werte über dem Energiebereich von ca. 100 e.Volt unterhalb der Kante. Diese normierten Werte ergeben schließlich den K-Absorptionskoeffizienten für die jeweilige Probe. Dieser Rechengang mußte für jedes Präparat durchgeführt werden.

Im Falle des Arsentriselenids wurde die Normierung etwas anders vorgenommen. Der Mittelwert für die Normierung, der wie bei allen anderen Substanzen willkürlich gleich 1 gesetzt wurde, liegt nicht unterhalb der Absorptionskante für Arsen, sondern unterhalb der Absorptionskante für Selen. Denn bei $0,980 \text{ \AA}$ befindet sich die K-Absorptionskante von Selen. Sie fällt also in die ausgedehnte Feinstruktur von Arsentriselenid. Durch diese Wahl des Mittelwertes für die Normierung wird dieser Sachverhalt verdeutlicht.

Nach der obigen Rechenmethode wurden aus den erhaltenen Meßwerten Absorptionskurven graphisch dargestellt für Arsen (Abb.13), Arsenolith (Abb.14), Claudetit (Abb.15), Arsentrisulfid (Abb.16), Arsentriselenid (Abb.17) und Arsentritellurid (Abb.18). Für die Werte der K-Absorptionskoeffizienten kommen in den Abbildungen drei verschiedene Zeichen vor: weiße Kreise, schwarze Kreise und Dreiecke. Für jedes Präparat wurden mehrere Meßreihen durchgeführt. Die Röntgenabsorptionskurve wurde abwechselnd von der kurzwelligen Seite des Energiebereiches in den langwelligen Bereich gemessen, um nach beendeter Messung gleich von der langwelligen Seite zum kurzwelligen Ende des Bereichs hin die nächste Messung anzuschließen. Diesen Vorgang des abwechselnden Messens drücken die oben erwähnten Zeichen aus: Schwarze Kreise geben den Wert des Absorptionskoeffizienten in solchen Meßreihen an, für die die Messung an der Absorptionskante begann. Bewegte sich die Meßrichtung auf die Absorptionskante zu, so erhielten die

Absorptionskoeffizienten als Zeichen den weißen Kreis. War für beide Meßrichtungen der Wert des Absorptionskoeffizienten gleich, d.h. die weißen und schwarzen Kreise kamen zur Deckung, dann wurden für beide Meßreihen die selben Zeichen verwendet — nämlich die Dreiecke. Der Meßfehler für eine Absorptionskurve beträgt $\pm 1,5\%$.

Die untersuchten Proben sind von einfacher Kristallstruktur. Das graue metallische Arsen (Abb.19) hat rhomboedrische Struktur und gehört zur Raumgruppe $R\bar{3}m$ mit $\alpha = 54^{\circ}10'$ und der Gitterkonstanten $a = 4,13 \text{ \AA}$. In dieser Kristallstruktur von Arsen treten keine isolierten Moleküle auf. Vielmehr sind die Arsenatome zweidimensional unendlich miteinander verknüpft, indem jedes Atom Bindungen zu drei Nachbarn

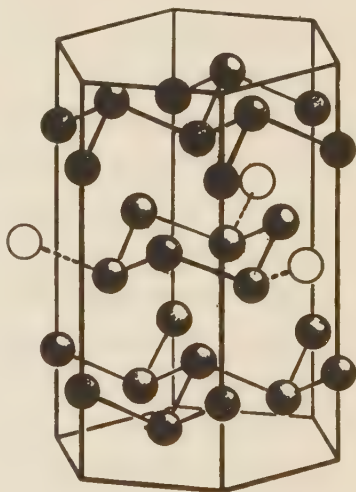
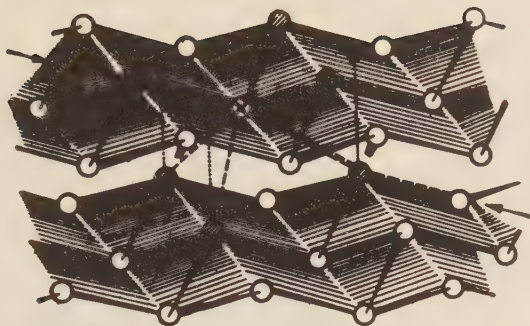


Abb. 19

betätigt: durch diese ebene Vernetzung gewellter Sechseringe entsteht eine steinsalzähnliche Packung von Doppelschichten im Gitter des rhomboedrischen Arsens (Abb.20). Die Struktur des Arsens hat eine entfernte Ähnlichkeit mit der Struktur des Graphits. Im Graphit sind es aber keine gewellten sondern ebene Sechserringe.

Abb. 20



Arsen(III)-Oxid ist ploymorph und kann in drei Modifikationen auftreten: den beiden monoklin kristallisierenden Claudetiten I und II und dem kubischen Arsenolith. Der monokline Claudetit I gehört zur Raumgruppe $P 2_1/n$ mit den Gitterkonstanten: $a = 5,25 \text{ \AA}$, $b = 12,87 \text{ \AA}$, $c = 4,54 \text{ \AA}$ und $\beta = 93^\circ 49'$. Die Abbildung 21 zeigt die schematische Projektion von Claudetit I in der $[001]$ -Richtung.

Die Elementarzelle besteht aus einer

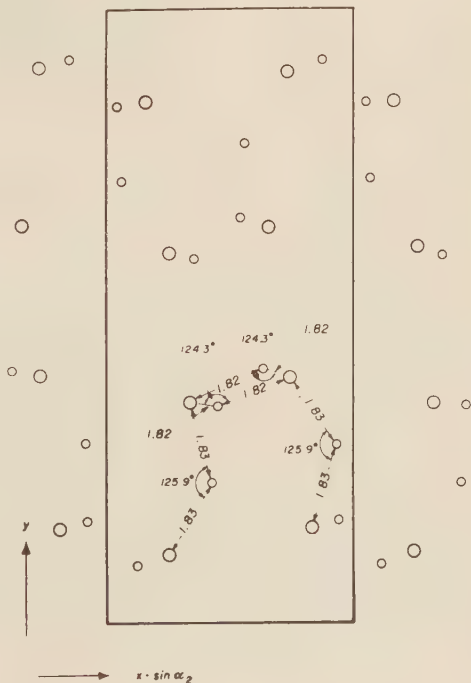


Abb. 21

dreiseitigen Pyramide. Das Arsenatom bildet die Spitze dieser Pyramide und liegt oberhalb des Schwerpunktes eines Sauerstoffdreiecks.

Die Sauerstoffatome verbinden die einzelnen Elementarzellen, so daß jedes Sauerstoffatom zu zwei Elementarzellen gehört. Diese Koordinationspolyeder der Größe $\text{AsO}_{3/2}$ bilden zweidimensional unendlich vernetzte Schichten. In den Schichten selber kann

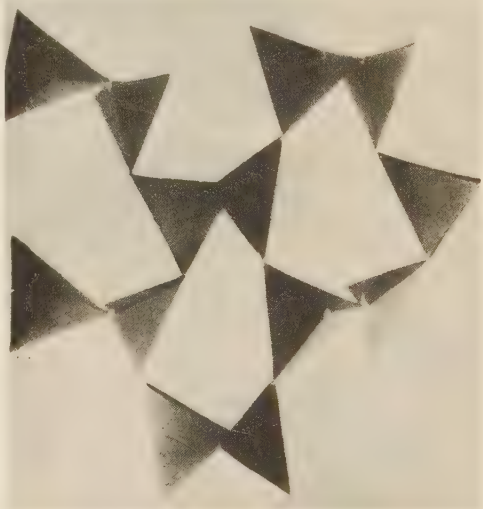


Abb. 22

man Sechseringe dieser oben genannten Koordinationspolyeder einzeln unterscheiden. Abbildung 22 zeigt die Struktur einer solchen Schicht.

Der monokline Claudetit II kristallisiert in der Raumgruppe Pn. Seine Gitterkonstanten sind: $a = 7,99 \text{ \AA}$, $b = 4,57 \text{ \AA}$ und $c = 9,11 \text{ \AA}$, der Winkel $\beta = 78,3^\circ$. Die Abbildung 23 zeigt die schematische Projektion in der [010]-Richtung von Claudetit II. Die Elementarzelle enthält auch bei diesem Claudetit vier Formeleinheiten. Jedoch unterscheiden sich die Dichten beider Claudetite stark voneinander. Claudetit I hat eine Dichte von $4,23 \text{ [g.cm}^{-3}\text{]}$.

atomen besetzt sind.

In das Oktaeder ist ein Tetraeder eingesetzt, dessen Ecken aus vier Arsenatomen gebildet werden (Abb.24). Die Gitterkonstante des Arsenoliths beträgt $11,074 \text{ \AA}$. Die Zelle enthält acht Formel-

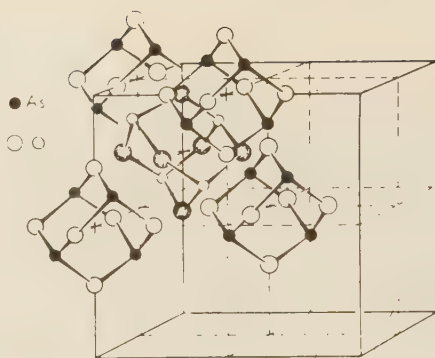


Abb. 24

einheiten As_4O_6 . Die Dichte des Arsenoliths beträgt $3,89 \text{ [g}\cdot\text{cm}^{-3}]$ und ist damit wesentlich geringer als die von den beiden Claudetiten. Die abgrenzbaren Molekeln im Arsenolith sind im Prinzip auch aus dem $\text{AsO}_{3/2}$ -Koordinationspolyedern aufgebaut, ähnlich wie bei den kleinsten Bausteineinheiten der bekannten Arsen(III)-Oxide. Im Arsenolith aber schließen sich

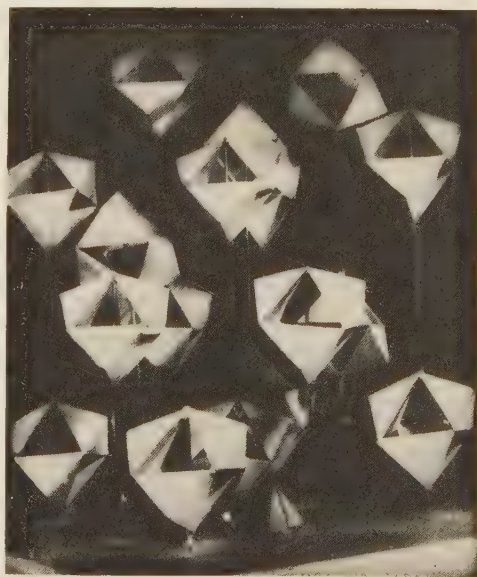


Abb. 25

vier solche $\text{AsO}_{3/2}$ -Koordinationspolyeder zu einer abge-

geschlossenen Molekel zusammen (Abb.25).

Die drei weiteren Proben sind Arsenverbindungen, die alle in das monokline Kristallsystem fallen. Arsentrisulfid ist monoklin-

prismatisch, gehört der Raumgruppe $P 2_1/n$ mit den Gitterkonstanten: $a = 11,46 \text{ \AA}$, $b = 9,57 \text{ \AA}$, $c = 4,22 \text{ \AA}$ und $\beta = 90^\circ 30'$. Jedes Ar-

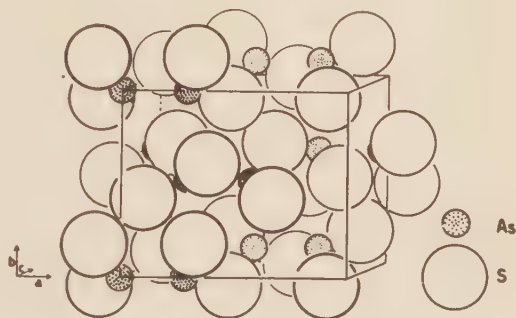


Abb. 26

senatom ist in Form einer dreiseitigen Pyramide von drei Schwefelatomen umgeben (Abb.26), die die Verbindung zu den drei nächst benachbarten Arsenatomen herstellen. Arsentrisulfid kristallisiert in einem monoklinen Gitter, das sich aus Netzen aufbaut, die senkrecht zur b -Achse angeordnet sind.

Ein solches Netz

ist in der Abb.27

wiedergegeben. Die Arsenatome für sich gesehen bilden eine gewellte Schicht aus Sechseringen.

Die Abstände zwischen benachbarten Atomen verschiedener Arsen-



Abb. 27

trisulfidnetze sind groß. Es kann festgestellt werden, daß trotz unterschiedlicher Gitterkonstanten die Strukturen von Claudetit I und Arsentrisulfid sich weitgehend ähneln. In beiden Fällen werden Schichtgitter gebildet. Diese Schichtgitter sind S-förmig gewellt und stehen sich mit einem relativ großen Abstand einander gegenüber. Während man im Arsen(III)-Oxid die $\text{AsO}_{3/2}$ -Koordinationspolyeder abgrenzen kann, wird man auch im Arsentrisulfid ein ähnliches $\text{AsS}_{3/2}$ -Koordinationspolyeder unterscheiden können. Diese Koordinationspolyeder sind wie bei den Oxiden auch im Arsentrisulfid zweidimensional unendlich vernetzt.

Arsentriselenid hat dieselbe Raumgruppe und Kristallklasse wie das monokline As_2S_3 . Die Gitterkonstanten sind sich ähnlich: $a = 12,05 \text{ \AA}$, $b = 9,89 \text{ \AA}$, $c = 4,28 \text{ \AA}$ und auch der Winkel $\beta = 90^\circ 28'$. Das läßt darauf schließen, daß die Struktur des Arsentriselenids mit der Struktur des Arsentrisulfids praktisch identisch sein wird. Die charakteristischen Strukturmerkmale bleiben erhalten: Es wird wieder ein Schichtgitter gebildet. In dieser Schichtenstruktur kann man Koordinationspolyeder der Größe $\text{AsSe}_{3/2}$ ausmachen, die in den Schichten zweifachunendlich vernetzt sind.

Arsenritellurid ist auch monoklin, Raumgruppe: Cm mit den Gitterkonstanten $a = 14,40 \text{ \AA}$, $b = 4,05 \text{ \AA}$, $c = 9,92 \text{ \AA}$ und dem Winkel $\beta = 97^\circ 00'$. Die Größe der Gitterkonstanten und die Symmetrie von Arsenritellurid paßt schlecht in

die Reihe der Gitterkonstanten der vorhergenannten Chalkogenide des Arsens. Man kann nur unterstellen, daß es für das Arsentritellurid möglich sein wird, auch in einem monoklinen Gitter auszukristallisieren, das aus S-förmig gebundenen Schichten besteht. Die Schichten würden aus $\text{AsTe}_{3/2}$ -Koordinationspolyeder aufgebaut sein.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß die Arsenchalkogenide in monoklinen Gittern kristallisieren. Mit Ausnahme des leichtesten Arsenchalkogenids, nämlich des Arsenoliths, neigen sie dazu, S-förmig gewellte Schichtgitter zu bilden. Alle monoklinen Strukturen sehen in der Nahordnung, wenn man von den unterschiedlichen Gitterabständen absieht, und auch in der Gitterform praktisch gleich aus. Für Arsentritellurid vermutet man dieselbe Gitterform wie sie bei den leichteren Arsenchalkogeniden vorliegt. Die S-förmige Wellung in den Schichten läßt sich auch im reinen Arsen feststellen, nur sind dort die Bindungspartner immer die eigentlichen Arsenatome.

Die erhaltenen Absorptionskurven von diesen Proben zeigen alle einen ähnlichen Verlauf: oberhalb der Absorptionskante bleibt der Absorptionskoeffizient konstant. Dann steigt er auf ein Maximum an, das sich unmittelbar an die Absorptionskante anschließt (Abb. 13 bis 18). Im weiteren Verlauf zeigen sich keine ausgeprägten Maxima oder Minima. Die Schwankungen innerhalb der Absorptionskurve übersteigen nicht $\pm 5\%$. Diese Art der KRONIG-Feinstruktur ist sehr ähnlich der Feinstruktur im Absorptions-

spektrum der Metalle, wie das bereits bekannte untersuchte Välle zeigen (Abb. 28). Auch das Arsenmetall macht hier von keine Ausnahme. Grob betrachtet, sehen sich alle diese Feinstrukturen ziemlich ähnlich. Charakteristische Unterschiede stellen sich jedoch heraus, wenn man die Auflösung der einzelnen Strukturen etwas enger nimmt (Abb. 29). Die Absorptionsspektren werden in 50 e.Volt Intervalle unterteilt.

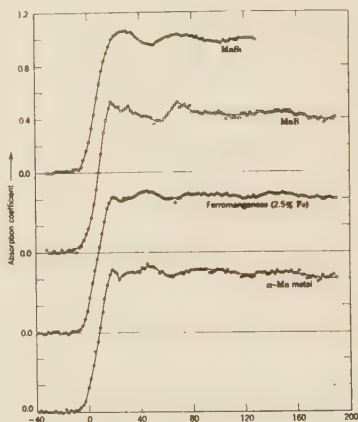


Abb. 28

Betrachtet man zunächst den Bereich von Null bis 100 e.Volt, so kann man feststellen, daß mit Ausnahme des metallischen Arsens und im geringen Maße des Arsentritellurids, alle Feinstrukturen praktisch ähnlich aussehen. In dem Bereich zwischen 25 und 75 e.Volt treten die Ähnlichkeiten noch stärker hervor: bis auf die des Arsentritellurids sind alle anderen Feinstrukturen praktisch gleich. Bei etwa 50 e.Volt besitzt das Arsentritellurid ein schwaches Maximum, während alle anderen Strukturen ein mehr oder minder ausgeprägtes Minimum andeuten. Greift man jetzt den Bereich zwischen 75 und 100 e.Volt heraus, so zeigt sich eine Über-

einstimmung im Verlaufe aller Feinstrukturen, mit Ausnahme der Struktur des metallischen Arsens. Das metallische Arsen zeigt in diesem Bereich ein deutliches Maximum, das in den anderen Kurven nicht vorhanden ist. Die Ähnlichkeiten in diesem Bereich sind besonders ausgeprägt beim Arsenolith, Claudetit, Arsentrisulfid und Arsentriselenid.

Im nächsten Bereich, zwischen 100 und 125 e.Volt, bleibt diese Ähnlichkeit nicht mehr vorhanden: bei Arsenolith deutet sich dicht vor 125 e.Volt ein Maximum an und ein ähnliches, schwächeres Maximum findet man beim Arsentrisulfid. Die Absorptionskurven von Arsentriselenid und Arsentritellurid fallen in diesem Bereich dagegen ab. Im Abschnitt zwischen 125 und 150 e.Volt finden sich in den einzelnen Absorptionskurven kaum noch Ähnlichkeiten. Die noch wahrnehmbare schwache Ähnlichkeit von Arsentriselenid und Arsentritellurid verschwindet an der Grenze dieses Bereiches.

Man kann ganz allgemein feststellen, daß in dem Bereich zwischen 125 und 175 e.Volt sich die größte Variabilität in den Feinstrukturen findet. Die Fluktuationen in den Absorptionskurven sind deutlich ausgeprägt. Auch die Abweichungen zwischen den einzelnen Kurven sind in diesem Bereich am deutlichsten zu sehen. Die größten Ähnlichkeiten bestehen hier lediglich zwischen Claudetit und Arsentrisulfid. Dazu kommt eine weniger ausgeprägte Ähnlichkeit im Verlauf der Kurve vom metallischen Arsen.

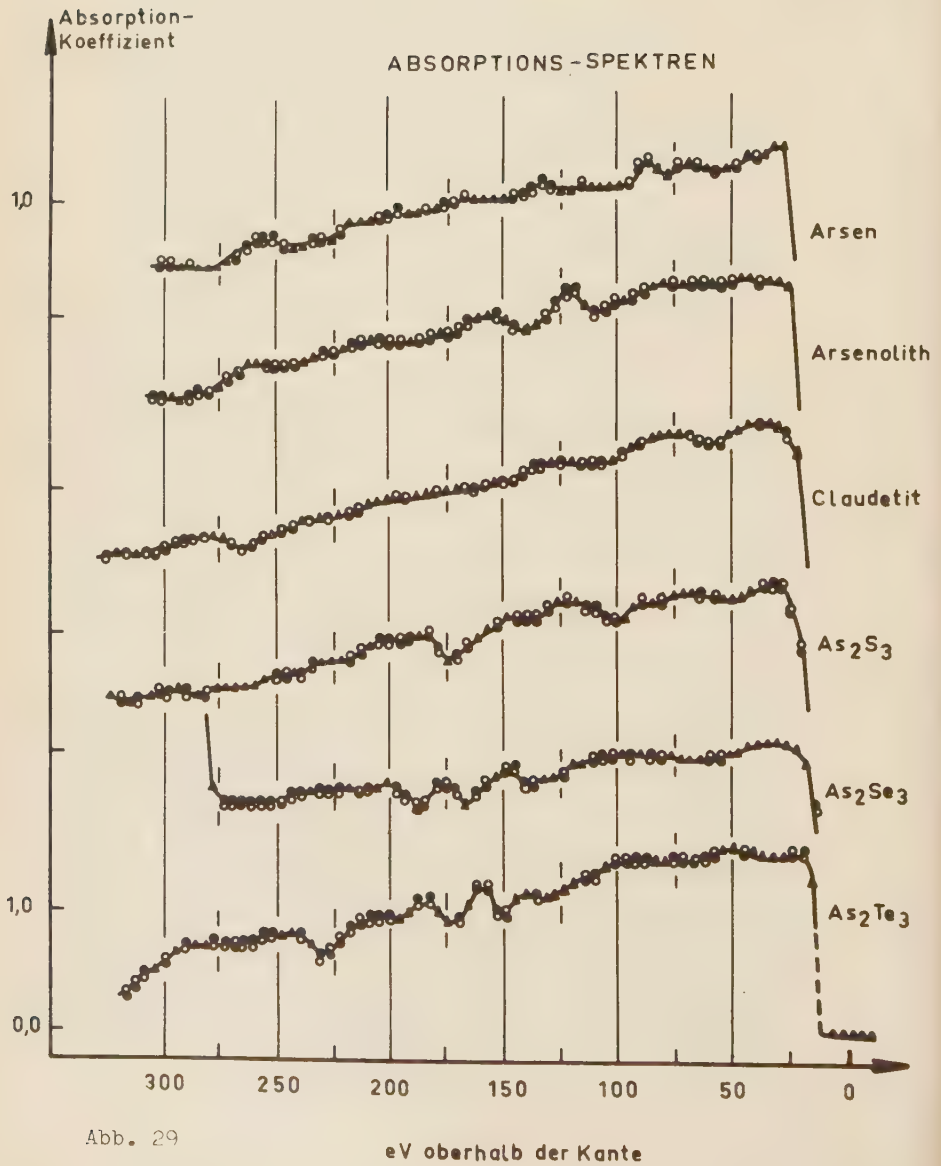


Abb. 29

Im Bereich oberhalb 175 e.Volt flachen die Kurven von Arsen, Arsenolith und Claudetit mit kleinen Schwankungen allmählich ab. Fluktuationen zeigen noch die Kurven von Arsentrisulfid und im stärkeren Maße das Arsentriselenid und das Arsenritellurid.

Offensichtlich ist die Nahordnung um ein Arsenatom in allen Strukturen sehr ähnlich. Das wird belegt durch den fast gleichen Verlauf der Absorptionskurven in dem Bereich zwischen 25 und 75 e.Volt. In dem sich anschließenden Bereich treten größere Unterschiede auf — hier dürften sich auch die Einflüsse des Kristallgitters bemerkbar machen.

Bei etwa 125 e.Volt ist gerade beim Arsenolith die charakteristischste Abweichung zu sehen — also im Bereich, wo der Einfluß des Kristallgitters sich auszuwirken beginnt. Alle anderen Kurven haben an dieser Stelle kein Maximum. Diese Abweichung in der Kurve des Arsenoliths macht klar, daß offensichtlich die kubische Modifikation des Arsenoliths hier in die Reihe der Feinstrukturen wenig hineinpaßt, weil es sich hier um ein Molekülgitter mit abgegrenzten Molekeln handelt. Solche Abgrenzungen von Molekülen im Gitter sind in den anderen Strukturen nicht möglich. Eine Ausnahme hiervon liefern die höheren Arsenchalkogenide, die im Bereich um 150 bis 175 e.Volt bzw. 200 e.Volt stärkere Schwankungen in den Absorptionskurven aufweisen. Welcher Art diese Schwankun-

gen sind, kann man aber nicht genau feststellen.

Zusammenfassend kann man feststellen, daß die Aufnahme der Feinstruktur der Absorptionsspektren in der Lage ist, auch in den Fällen niedrigsymmetrischen Gitter Aussagen zu machen. Für die Nahordnung und für den Übergang zwischen dieser Nahordnung und der eigentlichen KRONIG-Feinstruktur, d.h. in dem Bereich zwischen 75 und 175 e.Volt, sind diese Aussagen besonders deutlich zu machen.

Mit Hilfe einer Apparatur, die eine höhere Auflösung gewährleistet als die hier verwendete, kann man unter Umständen noch genauere Ergebnisse bei den Untersuchungen der Feinstrukturen erwarten.

VI. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden Untersuchungen an Arsen und Arsenverbindungen durchgeführt. Die experimentell erhaltenen Feinstrukturen in den Absorptionskurven dieser Verbindungen sollten verglichen werden mit der KRONIG-Theorie.

Die Ursache der Feinstruktur ist bisher noch nicht vollkommen geklärt. Um die Form der Feinstruktur in den K-Absorptionskurven zu finden, muß man nach der Theorie von KRONIG den Anfangszustand (K-Schale) und den Endzustand (angeregtes Niveau) des Atoms kennen, dazu die Übergangswahrscheinlichkeit der Elektronen. Dieses theoretische Modell ergibt trotz vieler Mängel eine brauchbare Grundlage zur experimentellen Untersuchung. Sie beschreibt zwar unvollkommen die ausgedehnte Feinstruktur, da sie nur mit Hilfe von Termen aus Elektronenzuständen operiert, die charakterisiert werden durch das Kristallgitter. In der Theorie fehlt die Phasenbeziehung des Elektrons zum Kristallgitter, was bedeuten würde: die Bestimmung des Ursprungspunktes des Elektrons im Gitter. Viele Modifikationen der KRONIG-Theorie wurden schon vorgeschlagen, jedoch keine war so erfolgreich im Vorhersagen der Einzelheiten einer Feinstruktur wie sie.

Die Röntgenabsorptionskurven von Arsen und Arsenverbindungen zeigen eine zufriedenstellende Übereinstimmung mit der KRONIG-Theorie.

VII. Literaturverzeichnis

1. Einzelnachweise

- [1] D. Coster u. J.H. van der Tuurk, ZS.f.Phys. 37, 367 (1926)
- [2] L.G. Parratt, Phys.Rev. 56, 295 (1939)
- [3] W. Kossel, ZS.f.Phys. 1, 119 (1920)
- [4] R.de L. Kronig, ZS.f.Phys. 70, 317 (1931)
- [5] R.de L. Kronig, ZS.f.Phys. 75, 191 (1932)
- [6] R.de L. Kronig, ZS.f.Phys. 75, 468 (1932)
- [7] J.D. Hanawalt, Phys.Rev. 37, 715 (1931)
- [8] D. Coster u. J. Veldkamp, ZS.f.Phys. 74, 191 (1932)
- [9] R.A. van Nordstrand, Non-Crystalline Solids, New York/
London, 168 (1958)
- [10] R.A. van Nordstrand, Handbook of X-Rays (ed. E.F. Kaeble)
43, 1 (1967)
- [11] Handbuch der Radiologie, Band 5, 481
- [12] B. Walter, Ann.d.Phys. 17, 561 (1905)
- [13] W. Seitz, Ann.d.Phys. 28, 448 (1905)
- [14] F. Bloch, ZS.f.Phys. 52, 555 (1928)
- [15] W.W. Beeman and J.A. Bearden, Phys.Rev. 61, 455 (1942)
- [16] H.P. Hanson, in Ferraro and Ziomek (edts), Develop-
ments in Applied Spectroscopy, Vol 2,
254 - 262, New York, Plenum Press (1963)
- [17] F.W. Lytle, in [16], 285 - 296
- [18] W.W. Schmidt, Nachr.Akad.Wiss.UdSSR, phys.Se. 27, 384 (1963)
- [19] S.M. Allen, Phys.Rev. 37, 465 (1931)
- [20] S.M. Allen, Phys.Rev. 45, 122 (1934)

- [21] A.H. Compton and S.K. Allison, X-rays in Thoery and Experiment (van Nordstrand, New York, 1960) p. 799
- [22] International Tables for X-ray Crystallography, Vol. III, 157 - 199, Gen. Editor: K. Lonsdale, Birmingham, England (1962)
- [23] E. Kauer, ZS.f.Phys.Chem., Neue Folge, 6, 105 - 117 (1956)
- [24] K. Böke, ZS.f.Phys.Chem., Neue Folge, 10, 45 - 82, (1957)

2. Zusammenfassende Darstellungen

- (25) R.L. Barinski, W.I. Nefedow: Röntgenspektroskopische Bestimmung der Atomladungen in Molekülen, Weinheim/Bergstraße: Verlag Chemie (1969)
- (26) A.E. Sandström: Experimental Methods of X-Ray Spectroscopy, Ordinary Wavelengths, Handbuch der Physik, 30, 78 - 245, Hrsg: S. Flügge, Berlin/Göttingen/Heidelberg: Springer (1957)
- (27) M. Siegbahn: Spektroskopie der Röntgenstrahlen, 2. Aufl. Berlin: Springer (1931)
- (28) S.T. Stephenson: Kontinuierliches Spektrum, Handbuch der Physik, 30, 337 - 369, Hrsg: S. Flügge Berlin/Göttingen/Heidelberg: Springer (1957)
- (29) H.A. Liebhafsky, H.G. Pfeiffer, E.H. Winstow, D.D. Zemaný: X-Ray Absorption and Emission in Analytical Chemistry, New York/London: Wiley (1960)
- (30) F. Kirchner: Allgemeine Physik der Röntgenstrahlen, Handbuch der Experimentalphysik 24, Teil 1, Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft (1930)

- (31) R. Glockner: Materialprüfung mit Röntgenstrahlen, 5. Auflage, Berlin/Heidelberg/New York: Springer (1971)
- (32) W. Weizel: Lehrbuch der theoretischen Physik, Band 2, 2. Auflage, Berlin/Göttingen/Heidelberg: Springer (1958)
- (33) L.A. Blochin: Physik der Röntgenstrahlen, Berlin (1957)
- (34) A. Sommerfeld: Atombau und Spektrallinien, Braunschweig (1960)
- (35) H.G.F. Winkler: Struktur und Eigenschaften der Kristalle, 2. Auflage, Berlin/Göttingen/Heidelberg: Springer (1955)
- (36) J.E. Hiller: Grundriss der Kristallchemie, Berlin, Walter de Gruyter (1952)
- (37) H. Krebs: Grundzüge der anorg. Kristallchemie, Stuttgart, Enke Verlag (1968)

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Kristallographie der Freien Universität Berlin unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. K. Plieth angefertigt.

Meinem Lehrer, Herrn Prof. Dr. K. Plieth, gilt mein besonderer Dank für die Möglichkeit, mich in die röntgenographischen Untersuchungen der Feinstrukturen einzuarbeiten, sowie für seine stete Förderung dieser Arbeit.

Mein Dank gilt weiterhin meiner Mitarbeiterin, Fräulein Eveline Müller, die mit zum Gelingen der Arbeit beigetragen hat.

Lebenslauf

Am 24. November 1942 wurde ich in Hindenburg O/S geboren. Die Reifeprüfung legte ich im Frühjahr 1964 in Wolfenbüttel ab. Anschließend begann ich das Studium der Physik an der Freien Universität Berlin. Bei Herrn Prof. Dr. K. Plieth fertigte ich die Diplomarbeit an und bestand im Oktober 1970 das Diplomexamen in Physik an der Freien Universität Berlin.

Die vorliegende Dissertation begann ich 1971 ebenfalls unter der wissenschaftlichen Anleitung von Herrn Prof. Dr. K. Plieth.

Im Oktober 1971 heiratete ich.

Druck:

Der Präsident der Freien Universität Berlin

- Universitätsdruckerei -

1 Berlin 41, Kelchstraße 31

